

KIVRIMSIZ CAM ELYAFI / POLYESTER KOMPOZİT SİSTEMLE ÜRETİLMİŞ, YAPIŞTIRMALI VE CIVATALI BAĞLANTILARIN DENİZEL ORTAMDAKİ YORULMA PERFORMANSLARININ DENEYSEL VERİLERLE KARŞILAŞTIRMASI

Gökdeniz NEŞER, Erkin ALTUNSARAY

Dokuz Eylül Üniversitesi
Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Enstitüsü
Bakü B. 100, İnciraltı, Balçova / (35340) İZMİR

gokdeniz.neser@deu.edu.tr

Özet

Denizel kullanıma özgü bir ürün söz konusu olduğunda, uzun bir sürece yayılan dayanımı, kolay işlenebilirliği, hızlı üretimi ve maliyeti en iyi noktada kesiştiren malzeme olarak Cam Takviyeli Plastikler (CTP), özellikle gezi teknelerinde ve bazı yüksek hızlı hizmet gemisi sınıfına giren teknelerde yaygın kabul görmektedir. CTP'ye yönelik yaygın kabulün, bu malzemenin yorulma performansının yüksekliği ve çevresel koşullara dayanımının yüksekliği gerekçeleriyle desteklendiği görülmektedir. Nem ve/veya sıcaklık gibi çevresel bir ajanın olduğu ortamda döngüsel olan yüklemenin “çevresel yorulma”ya yol açtığı tanımıyla yürütülmüş olan bu çalışmada, CTP'nin uğrayabileceği en ciddi zafiyetlerden birinin suyun içine batmış haldeyken çekme gerilmesine maruz kalması bilgisiyle böyle bir ortamda anılan malzemenin daha iyi anlaşılması için veri üretmek amaçlanmıştır.

CTP deniz araçlarının imalatında kullanılan yapıştırma ve civatalı bağlantıların yorulma performansına malzeme doğrultusu ve kalınlığı ile denizel çevre etkisinin bileşik etkisi konusunda tasarımcılara bir fikir vermek amacıyla gerçekleştirilmiş olan bu deneysel çalışmada, matris malzemesi olarak ilgili işkolunda yoğun bir şekilde kullanılan genel amaçlı polyeşter (Dewilux firmasının Dewester 196 ürünü) ve güçlendiricisi ise kıvrımsız E-cam elyafı (Cotech firmasının ürünü olan açılı, çok katmanlı, dikilmiş dokumalar ki bu dokumalarla daha az sayıda katmanla, dolayısıyla daha az işçili ve maliyetle istenilen mukavemet değerine ulaşmanın mümkün olduğu bilinmektedir) olan kompozit sistemle oluşturulan numunelerden yararlanılmıştır. 5 mm ve 11 mm olmak üzere

iki farklı kalınlıkta tekne üreticilerinin büyük çoğunluğunun kullandığı el yatırması yöntemiyle, oda sıcaklığında üretilmiş panellerden 0° doğrultusunda kesilerek alınmış kontrol amaçlı birleştirmesiz numuneler, yapıştırırmalı birleştirmeli ve civatalı birleştirmeli numunelerle birlikte atmosferik ve denizel olmak üzere iki koşulda gerçekleştirilen testlere tabi tutulmuşlardır. Çalışma hem atmosferik, hem de denizel ortamı temsil eden %3.5'luk NaCl çözeltisinde yaşlandırılmış 5 mm ve 11 mm olmak üzere iki farklı kalınlıktaki birleştirmesiz ve birleştirmeli numunelerin statik çekme testiyle başlatılmış ve bu testten elde edilen sonuçlar, çekme – çekme yorulması olarak düzenlenen testlerde uygulanacak gerilme değerleri hakkında fikir vermiştir. Çekme – çekme yorulma testlerindeki döngü maksimum çekme gerilmesi ve sıfır gerilme değeri arasında olup, uygulanan frekans değeri, tekne pervanesinin frekasına benzetim yapılarak 7.5 Hz olarak belirlenmiştir. Sentetik deniz suyu ortamında teste tabi tutulan numuneler daha önceden yaşlandırılmışlardır. Malzeme kalınlığı ve bağlantı biçimine bağlı olarak doğan hasar gerilmelerine göre elde edilen sonuçlar değerlendirme bölümünde karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu karşılaştırmada, düşük döngü sayısı ve yüksek döngü sayısı bölgesi olarak da sonuçların ayrımının yapılmasının da uygunluğu ayrıca görülmektedir. Sonuçlardan açıkça görüldüğü üzere, sentetik deniz suyu içinde test edilmiş olan numunelerin yorulma performansları daha azdır. Bununla birlikte, döngüsel gerilme eğrilerinin aynı karakteri taşıyor olmasından kırılmanın benzer gerçekleştiği ve daha çok elyaf kırılmasıyla başladığı sonucuna varılmıştır.

CAM ELYAF TAKVİYELİ POLİESTER (CTP) MATRİSLİ KOMPOZİT MALZEMELERİN MEKANİK VE KİMYASAL DAYANIMLARININ İNCELENMESİ

Erkan GÜNİNDİ

Herkim Polimer Kimya A.Ş. Arge Müdürü

1. Giriş

Doğada bulunan bir çok element, asal gazlar hariç, uygun şartlar sağlandığı zaman reaksiyona girme özelliği gösterirler. Normal ortam şartlarında çevresindeki kimyasal ortama dayanıklı olan bir malzeme, basınç veya sıcaklığın değişmesi ile korozyona uğrayabilir veya tamamen yok olabilir.

Bunun yanında bazı malzemeler, reaksiyona girmeye son derece yatkındırlar ve her türlü kimyasal ortamda bulunabilirler. Örneğin demir, su tarafından havanın yardımı ile korozyona uğrarken, yağ ve solventlere karşı son derece dayanıklıdır. Kauçuk ise, suya dayanıklı olmasına rağmen solvent ve yağlara karşı dayanıklı değildir.

Korozyona ve kimyasallara karşı dayanım konusu oldukça göreceli bir kavramdır. Hiçbir malzemenin her türlü çevre ve sıcaklık ortamında her türlü kimyasala karşı tamamen dayanımı var demek mümkün değildir. Bazı malzemelerinin kimyasal dayanımları diğerlerine göre oldukça üstün olabilir. Ancak yine de her türlü kimyasal ve fiziksel değişimler karşısında, malzemelerin kimyasal dayanımları olduklarını söylemek anlamsız olmaktadır.

Eski zamanlarda binaların, köprülerin, teknelerin sadece hava ve suya karşı dayanıklı olmaları yeterli gibi görünüyorken, günümüzde endüstrinin gelişmesi ile, kimyasal dayanımları çok daha yüksek malzemelerin geliştirilmesi gereğini doğurmuştur. Üstelik bu malzemeler sadece su ve hava ile değil değişik kimyasal maddeler ile farklı fiziksel ortamlarda bir araya gelmektedirler. Bu sebepten burada bahsedilecek olan kimyasal dayanımlar ve mekanik tasarımlar daha çok bir kimyasal tesis, depolama tankı, boru hattı gibi ağır kimyasal ortamlar için geçerli olacaktır.

2. Camelyaf Takviyeli Polimerik Kompozitler

Camelyaf takviyeli polimerik kompozitler (CTP) tasarımcılar için bir çok avantaj sağlamaktadır. Bu avantajların en başında, büyük boyuttaki parçaların parça parça değil de, tek seferde imal edilmesine olanak sağlamasıdır. CTP

kompozitler ile karmaşık bir kimyasal tesisin tankları, boruları ve flanşları tek parça olarak imal edilebilir. Uygun geometrik şekillerdeki takviye malzemeleri kullanılarak son derece dayanıklı yapılar elde edilebilir. Bu şekilde elde edilen yapılar oldukça hafif ve son derece sağlamdır.

CTP kompozitlerin bir diğer avantajı ise, camelyaf takviye malzemesinin doğru kullanılması ile yapı üzerindeki kalınlığın belirli yerlerde artırılarak dayanıklılığın lokal olarak artırılmasına imkan vermesidir. CTP kompozitlerin doğru ve akıllıca kullanılmaları, diğer tasarım malzemelerinin (demir, sac, metal alaşımları gibi) meydana getirdiği dezavantajları ortadan kaldırmakta ve tasarımcılar için yeni düşünme ve çözüm yolları oluşturmaktadır.

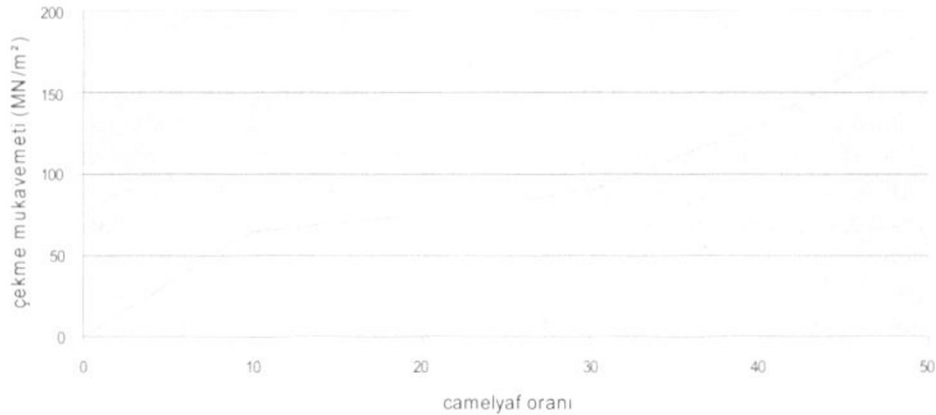
CTP kompozitlerin, kimyasal tesislerde kullanılmasına başlamadan önce sek poliestere reçine ve cam elyafın bazı mekanik ve fiziksel özelliklerinin karşılaştırılmasında fayda vardır.

Tablo 1: sek poliestere reçine ve camelyaf fiziksel ve mekanik özellikleri

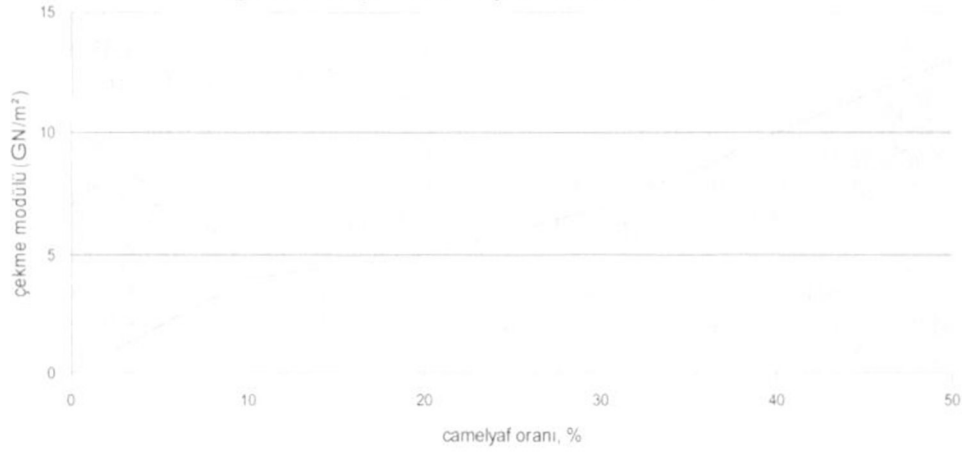
		Sek Poliester	E tip camelyafı
Yoğunluk	gr/cm ³	1,28	2,55
Çekme Dayanımı	MN/m ²	55	3500
Çekme Modülü	MN/m ²	3000	69000
Kopma uzaması	%	1-3	3

CTP kompozitlerin imalatında mekanik özelliklerinin belirlenmesinde reçine/camelyaf oranları ve camelyafın oriyantasyonu çok önemlidir. Camelyaf oranı arttıkça, CTP kompozitlerin mekanik dayanım değerleri artmaktadır. Figür 1 ve Figür 2 de camelyaf oranının çekme dayanımı ve çekme modülü üzerindeki etkileri gösterilmiştir.

figür1;camelyaf oranını çekme mukavetine etkisi



figür2;cam elyaf oranının çekme modülüne etkisi



Tablo 2 de değişik camelyaf oranlarında CTP laminant parçanın mekanik ve fiziksel değerleri verilmektedir.

Tablo 2

Reçine:camelyaf oranı		2:1	2,5:1	3:1
Camelyaf miktarı,% hacimce		16	14	12
Camelyaf miktarı,% ağırlıkça		33	29	25
Yoğunluk	gr/cm ³	1,50	1,45	1,40
Çekme Dayanımı	MN/m ²	120	100	70
Eğme Dayanımı	MN/m ²	210	175	140
Eğme Modülü	MN/m ²	8000	6000	5000
Su Absorbsiyonu, 24 saat	%	0,16	0,14	0,12

CTP kompozitler ile metaller arasındaki en belirgin farklar, yoğunluk ve çekme - eğme modülleri arasındadır. CTP kompozitler ile yapılan tasarımlardaki en belirgin özellik, üretilen parçaların metallere göre olan dayanımlarıdır.

Diğer önemli fark ise, metallerin CTP kompozitlere kıyasla daha kolay şekil alabilir yapıda olmalarıdır. Mesela çeliğin kopma uzaması %40 olmasına rağmen, CTP kompozitlerin ancak %1 – 2 arasındadır.

CTP kompozitlerin elektrik ve sıcaklık iletkenlik katsayıları metallere göre çok düşüktürler. Ancak sıcaklık ile genleşme katsayıları örneğin karbon çelik ile neredeyse aynıdır. Tablo 3 de CTP kompozitleri carbon çelik ve hafif alaşımlarla olan ısısal özelliklerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

Tablo 3

	Isı iletkenlik katsayısı (W/m°C)	Sıcaklık ile genleşme katsayısı ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	En yüksek çalışma sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
CTP kompozit	0,3	10	250*
Karbon çelik	50	12	400
Hafif alaşım	200	23	200

* kullanılan poliester tipine bağlı olarak değişebilir.

Yukarıdaki tablodan da görüleceği gibi, sıcaklık ile genleşme katsayıları CTP kompozit ile karbon çeliğin neredeyse aynıdır. Bu sebepten dolayı metalden imal edilen tanklar CTP kompozit malzemeler ile çok kolay bir şekilde imal edilebilirler. Bunun yanında CTP kompozitlerin kimyasal dayanımları (özellikle zayıf asitlere karşı) ve atmosferik dayanımları birçok metale göre son derece üstündür.

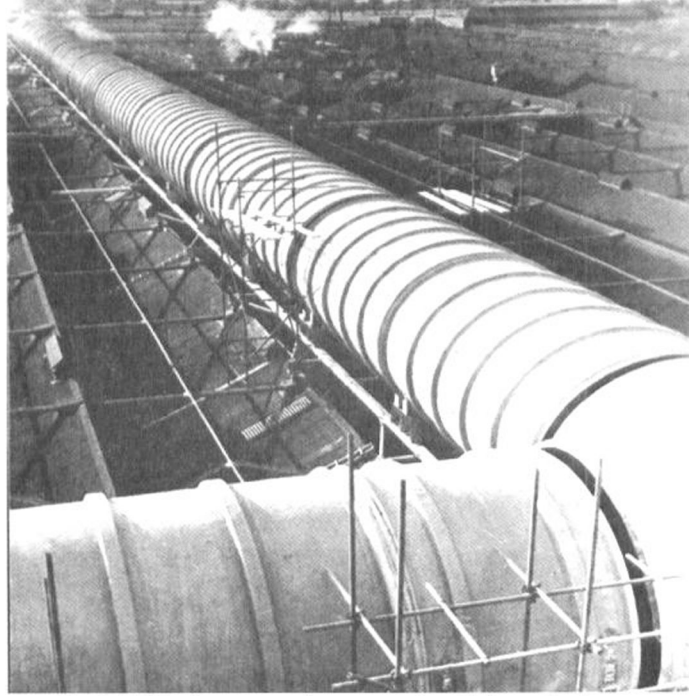
CTP kompozit malzemelerin çekme dayanım kuvveti/ağırlık oranları oldukça yüksektir. Bunun anlamı çok hafif parçaların çok yüksek çekme dayanım kuvvetine sahip olmalarıdır. Ancak bunun yanında CTP kompozitler yeterli sertliğe (katılığa) sahip değildirler. Örneğin; 3 mm kalınlığında 450 gr/m² lik camelyafı ile hazırlanmış CTP kompozit levhanın elastiklik modülü 7-8 GN/m² gelirken, aynı kalınlıktaki karbon çeliğin elastiklik modülü 200 GN/ m² gelmektedir. Elastiklik modülü kesit alanının bir fonksiyonu olduğuna göre; aynı elastiklik modülüne ulaşabilmek için levha parça kalınlığının $\sqrt[3]{30}$ oranında artırılması gerekir. Yani eğer levha parça kalınlığı 3 kat arttırılırsa CTP kompozit levhanın elastiklik modülü, 3 mm kalınlığındaki karbon çelik ile aynı olacaktır. Ancak bu işlem maliyetli olmasının yanında, ağırlık olarak CTP kompozitten yapılan parçanın ağırlığı karbon çelikten imal edilene göre daha hafiftir. Bu özellik bile CTP kompozitlerin kullanılmasını avantajlı hale getirmektedir. Pratikte CTP kompozitler ile hazırlanacak ürünlerinin sertlik (stiffness) ve mekanik dayanım değerlerini arttırmak için aşağıdaki yöntemler kullanılabilir;

- 1- Parça kalınlıklarının bölgesel olarak arttırılması. Kenarlara doğru kalınlığı yavaş yavaş arttırılması ürün üzerinde yeterli sertliği (stiffness) sağlayacaktır.



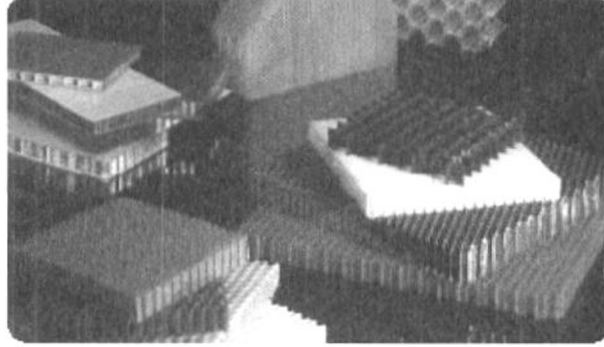
Figür3- Hidroklorik asit tankı

- 2- Tasarım yapılırken düz yüzeylerin koriger şeklinde tasarımının yapılması ürünün dayanımını arttıracaktır. Yapılan korigerler düzenli aralıklarla ve eşit kalınlıklarda olmalıdır.



Figür4-Koriger uygulamasına örnek boru hattı

- 3- Laminant levha iç tarafından demir profiller ile desteklenebilir.
- 4- Değişik yapıdaki core malzemeler ile takviye edilebilir.



Figür5-Core malzemeler

- 5- Takviye malzemesi olarak; karbon elyaf, aramid elyaf veya çelik tel kafesleri kullanılabilir.

3- Ctp Kompozitlerin Kimyasal Tesislerde Kullanılması

Kimyasal tesisler; çalışma koşullarına bağlı olarak yeteri kadar dayanıklı, proses esnasında kullanılan kimyasallardan etkilenmeyecek veya kullanılan kimyasallar ile etkileşime girmeyecek, değişen sıcaklık-basınç gibi fiziksel etmenlerden etkilenmeyecek yapıda malzemelerden inşa edilmelidirler. Aynı zamanda tesis çevresindeki atmosferin kirli ve korozyona sebep olabilecek bir yapıda olması da düşünülmelidir. Bütün bu parametreler birleştirildiğinde kimyasal tesislerde kullanılan her türlü boru, depolama tankı, proses elemanları doğru malzemeler ile inşa edilmelidirler.

Uygun malzemelerin seçimi için öncelikle proste kullanılan kimyasallar iyi tanınmalı ve en uygun dayanımı olan ve en ekonomik malzemeler tercih edilmelidir. Tablo 4'te kimyasal tesislerde kullanılan bazı malzemelerin kimyasal dayanımları verilmiştir.

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

Tablo4; Bazı malzemelerin kimyasallara karşı dayanımları

	su	Deniz suyu	Hidroklorik asit	Sülfirik asit	Nitrik asit	Sodyum hidroksit	Amonyum hidroksit	Zayıf asit	Zayıf alkali	Hidroflorik asit	Alkoller	Ketonlar	Hidrokarbonlar	Klorlu çözücüler
Dökme demir	3	2	1	3	1	2	2	2	3	2	2	2	2	2
Karbon çelik	2	2	0	2	0	1	1	0	2	2	3	3	3	2
Paslanmaz çelik	3	2	2	2	3	3	2	2	2	1	3	3	3	2
Çinko	3	3	0	0	0	2	1	0	2	0	3	3	3	2
Bakır	3	2	0	2	0	3	1	1	3	2	3	3	3	2
Kurşun	3	3	2	3	2	2	2	2	3	2	3	2	2	2
Aluminyum	3	2	1	1	2	0	0	2	0	1	2	2	3	1
Cam	3	2	3	3	3	1	1	3	2	0	3	3	3	3
Seramik	3	3	2	3	3	2	2	3	3	2	3	3	3	3
Ağaç	3	3	2	2	2	1	1	2	1	1	3	2	3	2
Poliester	3	3	3	2	1	1	1	3	2	1	3	1	2	1
Polietilen	3	3	3	2	2	3	2	3	3	3	3	1	1	1
Polipropilen	3	3	3	3	2	3	2	3	3	3	3	2	1	1
Polistiren	2	2	2	2	2	2	2	3	2	1	1	0	0	0
Poliamid 6	2	2	1	1	1	2	2	1	1	1	2	3	3	2
Asetat kopolimer	2	2	1	1	1	0	0	1	1	1	3	3	3	2
PVC	3	2	2	2	3	3	2	3	3	1	2	1	1	0
Epoksi	3	2	3	2	1	3	3	2	3	1	3	0	3	1
PF	2	2	3	2	1	0	0	2	0	0	3	3	3	3

Yukarıda da görüldüğü gibi, kimyasal dayanıma sahip bir çok çeşit metal olduğu gibi bir çok da polymer mevcuttur. Bunun yanında tercih edilebilecek birçok takviye malzemesi vardır. Burada kullanılacak malzemelerin hiç biri tek tip bir yapıya sahip olmayıp her birinin kimyasal ve mekanik dayanımları farklıdır.

Cam elyafı maden ürünlerinin (kum, kaolin, kireçtaşı gibi) 1600 °C de eritilerek elde edilen sıvı camın, çok ince eleklerden geçirilip aniden soğutulması ile elde edilir. Elde edilen cam elyafının çapı 5 – 25 mikron arasında değişir. Cam elyafları, cam imalatında kullanılan hammaddelerin değiştirilmesi ile değişik tiplerde elde edilirler.

E tipi cam elyafı; içerisindeki alkali oranı düşük, mekanik özellikleri çok iyi ve düşük fiyatlı takviye malzemesidir. Elektriksel özellikleri çok iyidir. Genellikle CTP matrisli kompozit malzemelerin imalatında kullanılırlar.

C tipi cam elyafı; kimyasal dayanımı en iyi olan cam elyafı türüdür. Genellikle kimyasal depolama tank ve borularında E tipi cam elyafından önce kimyasal dayanımı sağlamak için tül olarak kullanılırlar.

R, S veya T tipi cam elyafları; yüksek mekanik dayanım gerektiren yerlerde kullanılan cam elyafı tipleridir. Uçak sanayi, savunma sanayi, uzay sanayinde kullanılırlar. E tipi cam elyafına göre çok pahalıdır.

Kimyasal tesislerde kullanılacak CTP matrisli kompozitlerin imalatında, 2 çeşit tasarımdan söz etmek mümkündür. CTP matrisli kompozit malzemeler öncelikle mekanik dayanımı ve yeterli sertliği (stiffness) sağlamalıdır. Aynı zamanda iç yüzeyde kalan reçinece zengin kısım yeterli kimyasal dayanımı sağlamalıdır. Bu tip uygulamalarda reçinece zengin kısım (gelcoat) uygulamasından sonra, C tipi cam elyafından imal edilen yüzey tülü kullanılmalıdır. Yüzey tülünün kullanılma amacı, takviye malzemesi olarak kullanılacak cam elyafının gelcoat yüzeyine çıkarak, zaman içerisinde karşılaşılabilecek sorunları önlemektir. Cam elyafı ve polyester ile takviye edilecek malzemelerin mekanik dayanımı arttırmak için yukarıdaki yöntemlerden biri kullanılmalıdır.

Bir diğer yöntem ise, imal edilecek ürünün (tank, boru v.b.) iç yüzeyinin PVC, polietilen, polipropilen veya farklı kimyasal dayanımları olan bir polimer yapı ile kaplanmasıdır. Bu polimer yapıların kimyasal dayanımları çok iyi ancak mekanik dayanımları oldukça zayıf olduklarından dolayı bir CTP malzemesi ile takviye edilmelidirler. Bu uygulamada önemli nokta, iç yüzeyde kullanılacak olan polimer yapı ile takviye malzemesinde kullanılacak polyester arasında yapışma (adhesion) olmalıdır. Kullanılacak malzemelerin önceden mutlaka yapışma testlerinin yapılması önemli bir husustur.

Kimyasal tesislerin çalışma koşulları ve kullanılan kimyasalların yapısı, konsantrasyonu gibi değişimler olduğu sürece CTP matrisli kompozitlerin kullanılması ile ilgili genel bir tavsiye yapmak mümkün değildir. Ancak proses şartları göz önünde bulundurularak uygun gelcoat, polyester ve cam elyafı tipi seçilmelidir.

4. Referanslar

1. Crytic Monograph No.1 Chemical Resistance, Scott Bader Company Limited, 1971
2. Polyester Handbook, Scott Bader Company Limited, 1969
3. John H. Hallison, Chemical Plant Design with Reinforced Plastics, 1969
4. Herman V. Boenig, Unsaturated Polyesters: Structure and Properties, 1964
5. SP Composite Engineering Materials, Composite Materials Handbook, 1998

KOMPOZİT SANDVİÇ YAPILARIN MEKANİK DAVRANIŞLARI

MECHANICAL BEHAVIORS OF COMPOSITE SANDWICH STRUCTURES

F. Erinc Sezgin¹, Metin Tanoğlu¹, Oğuz Özgür Eğilmez², Engin Aktaş²

İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

¹ MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

² İnşaat Mühendisliği Bölümü

GÜLBAHÇE KAMPÜSÜ, 35437 URLA, İZMİR, TÜRKİYE

FATMASEZGİN@İYTE.EDU.TR

Özet

Hafif kompozit sandviç yapılar, ağırlıklarına oranla yüksek mukavemet ve korozyon dayanımına sahip olmalarından dolayı denizcilik, havacılık endüstrisinde ve yapı malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Sandviç yapılar genel olarak ince rijit yüzey plakaları ve bu plakaların arasına yerleştirilen daha kalın hafif ara elemandan oluşan kompozit lamina yapılardır. Yüzey plakaları eğme, ara eleman ise genelde kayma yükünü taşır.

Bu çalışmada, cam fiberler ile güçlendirilmiş polimer (GFRP) yüzey tabakaları ve polipropilen (PP) esaslı bal peteği geometrisindeki ara malzemeden oluşan kompozit sandviç yapılar üretilmiştir. GFRP tabakaları örgüsüz (non – crimp) cam fiber ve epoksi matristen elde edilmiştir. Sandviç yapılar el yatırması metoduyla değişik kalınlıklarda ara malzeme kullanılarak hazırlanmıştır. Post kurlenme işlemine tabi tutulan bu yapılar ilgili standartlara uygun olarak kesildikten sonra mekanik testlere tabi tutulmuştur.

Bu çalışmanın temel amacı, PP esaslı bal peteği geometrisinde ara tabaka içeren kompozit sandviç yapıların ve sandviç yapıyı oluşturan bileşenlerin mekanik özelliklerini belirlemek, sandviç yapıların kırılma mekanizmalarını açığa çıkarmaktır. Mekanik test teknikleri kullanılarak, sandviç yapıların mekanik davranışları ara malzeme kalınlığının bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Farklı ara malzeme kalınlıklarına sahip örneklerle yüzeysel basma (FC), yanal basma (EC), Mode I tabakalar arası kırılma tokluğu ve üç nokta eğme testleri uygulanmıştır.

Abstract

Lightweight composite sandwich structures are generally used in marine, aerospace industry and civil infrastructures due to their high strength to weight ratios and corrosion resistance. Sandwich structures are laminated composite structures that are composed of thin stiff facesheets bonded to a thicker lightweight core in between. The facesheets carry the bending loads and core material generally carries the shear loads.

In this study, sandwich composite structures with glass fiber reinforced polymer (GFRP) facesheets and polypropylene (PP) based honeycomb core structures were fabricated. GFRP laminates are made of non-woven (non crimp) glass fiber and epoxy matrix. Sandwich structures were prepared by hand lay up method with different core thicknesses. Post – cured sandwich structures were cut into test specimens according to the related standards and tested for mechanical property evaluation.

The main objective of this study is to improve the knowledge of the mechanical properties of both the PP based honeycomb cored composite structure and sandwich components as well as to improve the understanding of the failure mechanisms of sandwich structures. The mechanical behavior of the sandwich structures as a function of core thickness were investigated using mechanical test techniques. Flatwise compression (FC), edgewise compression (EC), Mode I interlaminar fracture toughness and three point bending tests were conducted for each core thickness.

1. Giriş Ve Amaç

Kompozitler; hafiflik, yüksek mukavemet, yorulma dayanımı, korozyon dayanımı, kimyasal kararlılık ve darbe dayanımı gibi özellikleriyle pek çok avantaja sahiptir [Barbero ve GangaRao, 1991]. Kolaylıkla şekil verilebilmesi, dolayısı ile proses kolaylığı ve tasarımda esneklik sağlamaları polimer kompozitlere önemli avantaj sağlamaktadır. Bundan dolayı, bu malzemeler havacılık, inşaat, askeri taşıma gereçleri gibi alanlarda kendilerine yer bulmuşlardır [Seyhan, 2003]. Araştırmacıların ilgi odağı olan sandviç kompozit yapılar pek çok farklı tipte ara tabaka (core) ve değişik özellikte yüzey plakaları ile üretilebilmektedir.

Basit sandviç yapılar, yük taşımayan düşük yoğunluklu bir ara malzemenin alt ve üst yüzeylerine mukavemetli kompozit tabakalarının lamine edilmesi ile elde edilirler. Kompleks sandviç yapılar ise, ihtiyaca göre mevzi güçlendiriciler eklenerek oluşturulan yapılardır [Mamalis ve diğerleri, 2005].

Kompozit sandviç yapıların değişik konfigürasyonlarda yüklenmesi sonucu değişik kırılma mekanizmalarının etkin olduğu değişik çalışmalarda görülmüştür. Yüzey tabakalarına dik olarak yüzeysel yüklenen sandviç yapılarda üç genel kırılma mekanizması gözlemlenmiştir. Oluşumu tercih edilen kırılma mekanizması; en çok enerji absorblayan ve en yüksek ortalama yükü gören, basma yükünü en iyi

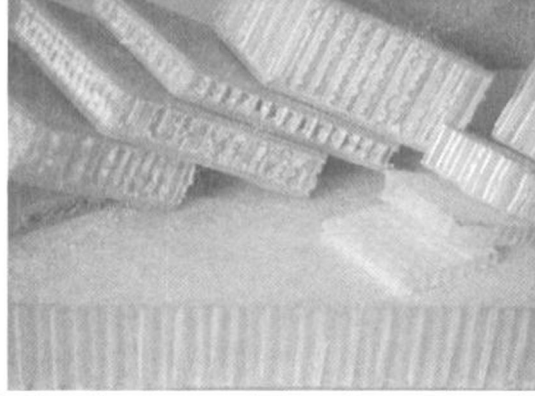
dağıtan mekanizmadır. Bu yükleme konfigürasyonunda sandviç yapıda bir eğilme gözlenmemekte ve yüzey plakaları ara tabakadan ayrılmamaktadır. Yüzeysel basma testini etkileyen en önemli faktör, ara tabaka malzemesinin mukavemetidir [Mamalis ve diğerleri, 2005]. Sandviç yapılara uygulanan bir diğer test olan üç nokta eğme (3PB) testi ile panelin eğme rijitliği, ara tabaka kayma gerilmesi, ara tabaka kayma modülü ve yüzey tabakaların eğme gerilmeleri belirlenebilmektedir. Bu testte span aralığı önem taşımaktadır. Span aralığı geniş ise sandviç yapıda kayma gerilmesinden çok eğme gerilmesi gözlenmektedir [Borsellino ve diğerleri, 2004; ASTM, 1953].

Sandviç yapıları oluşturan değişik tür malzeme bileşenleri arasında çeşitli tiplerde ara yüzeyler (interface) oluşabilmektedir. Bu ara yüzey özelliklerinin kompozitlere olan etkileri büyük önem taşımaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda, ara yüzey kırılma tokluğu değerinin genelde yüzey plakası malzemesine ve çatlak uzunluğuna bağlı olmadığı tespit edilmiştir [Smith ve Shivakumar, 2001].

Bu çalışmada bir amaç, polipropilen (PP) esaslı bal peteği şekilli ara tabaka (core) içeren ve non-crimp elyaf takviyeli polimer kompozit yüzey tabakalarından oluşan sandviç kompozitlerin laminasyon teknikleri ile üretimidir. Ara tabakayı oluşturan PP esaslı bal peteği şekilli malzemenin ve üretilen sandviç kompozitin mekanik özelliklerini (gerilme – gerinim davranışı, kırılma mekanizmaları ve kırılma tokluğu) yanal basma, yüzeysel basma, Mode I kırılma ve üç nokta eğme testlerinin sonuçlarına göre belirlemek diğer bir amaçtır. Ara malzemenin, dolayısıyla sandviç yapının kalınlık değişiminin belirtilen özelliklere etkileri incelenmiştir.

2. Materyal Ve Metot

Sandviç kompozitler, benzer özellikte ve 3 mm kalınlığa sahip olan elyaf takviyeli lamine kompozit yüzeyler ve aralarına yerleştirilen polipropilen (PP) esaslı bal peteği şekilli ara malzemedan oluşmuştur (Şekil 1). Sandviç yapılar el yatırması yöntemi ile üretilmiştir. Yüzey tabakalarında 0°/90° oriyantasyonuna sahip MetyxTM örgüsüz (non – crimp) cam elyaf katmanları kullanılmıştır. Matris malzemesi olarak ResoltechTM 1040 epoksi reçine ile 1048 hızlandırıcı kullanılmıştır. Laminasyon işleminden sonra sandviç yapılar yaklaşık 55 kPa basınç altında preslenerek oda sıcaklığında kürlenmiştir. Deneylerde, beş farklı ara malzeme kalınlığı (5, 10, 15, 20 ve 40 mm) kullanılmıştır.



Şekil 1: Deneylerde kullanılan ara tabaka ve kompozit sandviç yapı örnekleri

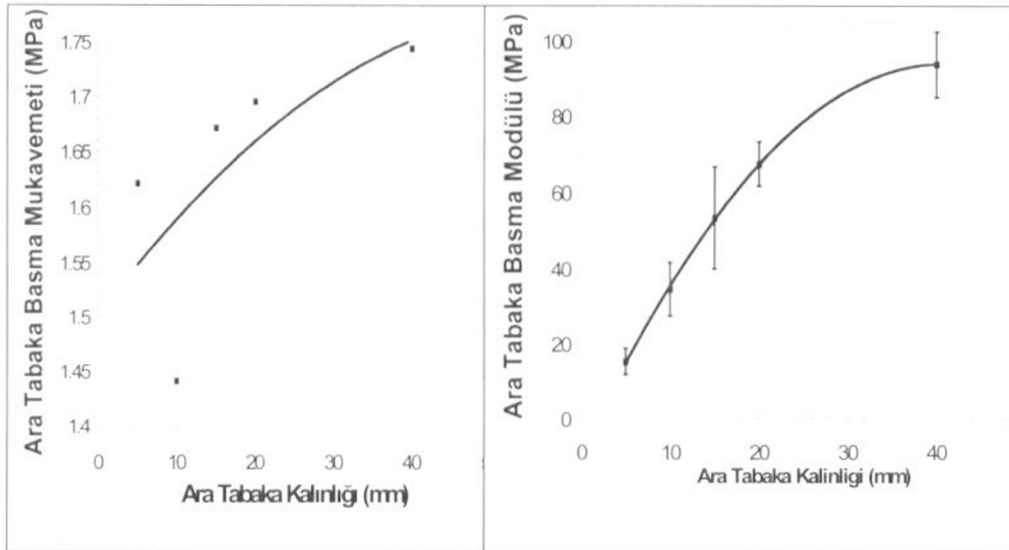
Sandviç yapılar 25×25 mm plakalar halinde üretilmiş, daha sonra bu plakalar ASTM standartlarında belirtilen ölçüler (Tablo 1) doğrultusunda kesilerek numuneler üretilmiştir. Kesilen numuneler 2 saat süresince 100°C de etüv içerisinde post kürlenmiştir. Shimadzu TrapeziumTM mekanik test cihazı (5 kN ve 25 kN) kullanılarak mekanik testler gerçekleştirilmiştir. Yanal basma, yüzeysel basma, üç nokta eğme ve Mode I kırılma tokluğu testleri ile sandviç yapının basma ve eğme gerilme-gerinim davranışları, kırılma mukavemetleri ve modülü ile kompozit yüzey levha/ara tabakalar arası kırılma tokluğu değerleri belirlenmiştir. Her kompozit grubundan en az beş numune test edilmiştir. Yanal basma, yüzeysel basma ve Mode I kırılma testleri 5 mm/dakika, üç nokta eğme testi ise 3 mm/dakika hızlarında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1: Test numunelerinin ASTM standartlarına göre belirlenmiş ölçüleri

Ara malzeme (core) kalınlığı	5 mm	10 mm	15 mm	20 mm	40 mm
Test tipi					
Yanal Basma (ASTM C364-99)	50×80	50×100	50×150	50×150	90×250
Yüzeysel Basma (ASTM C365-00)	25×25	25×25	25×25	25×25	25×25
Mode I kırılma (ASTM D5528-94a)	20×125	20×125	20×125	20×125	20×125
Üç Nokta Eğme (ASTM C393-00)	25×130	32×130	42×130	52×130	92×130

3. Sonuç – Tartışma

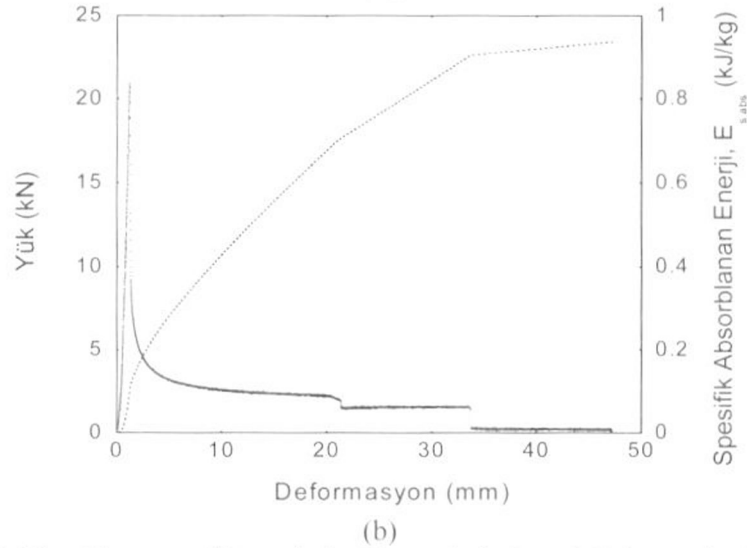
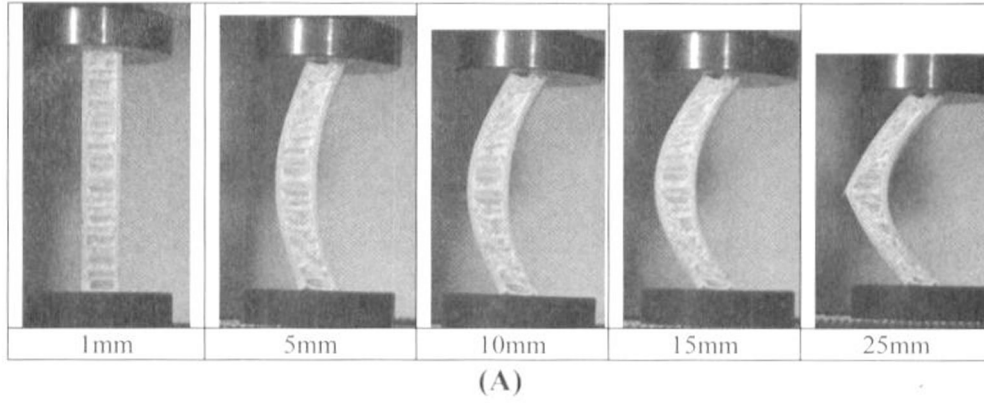
Sandviç kompozit yapıyı oluşturan ana bileşenlerden, PP esaslı ara tabaka malzemesinin beş farklı kalınlıktaki numunesi basma testine tabi tutulmuştur. Deneyler sonucu ara tabakanın basma mekanik davranışı belirlenmiştir. Ara tabaka malzemesine ait basma mukavemet ve modül değerleri ara tabaka kalınlığının fonksiyonu olarak Şekil 2’de gösterilmiştir. Mukavemet ve modül değerlerinin ara tabaka kalınlığının artışı ile arttığı bulunmuştur. Ara tabaka duvar kesitlerinin kalınlık ile artışı nedeni ile mukavemet ve modül değerleri artmıştır. Basma yükü altında, ara tabaka kalınlığı boyunca uzanan bal peteği duvarlarının öncelikle elastik deformasyonu ve maksimum yükler altında duvarların eğilmesi ve kıvrım oluşturarak çökme gösterdiği gözlemlenmiştir. Benzer sonuçlar literatürde gösterilmiştir [Engineered Materials Handbook, 1987].



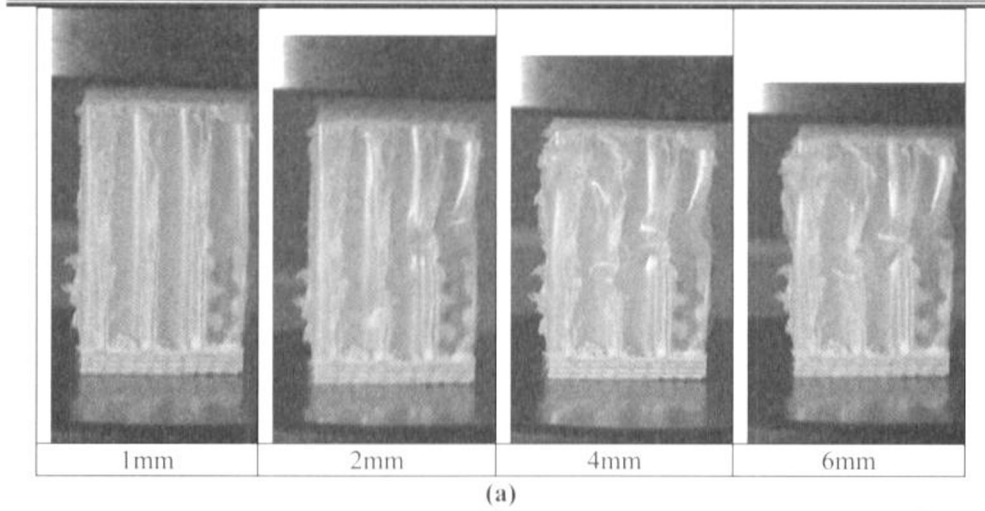
Şekil 2: Bal peteği şekilli PP ara tabaka basma mukavemeti ve modülünün ara tabaka kalınlığı ile değişimi

Farklı kalınlıklardaki sandviç yapılar için yanal basma testi uygulanmış ve mekanik davranışları değerlendirilmiştir. Örnek olarak, 20 mm kalınlığındaki ara malzeme ile üretilmiş sandviç yapıya ait yük – deformasyon grafiği, absorbladığı enerji değişimi ve kırılma gelişimi görüntüleri Şekil 3’de deformasyona bağlı olarak gösterilmektedir. Absorblanan spesifik enerji miktarı, yük – deformasyon eğrisinin altında kalan alandan hesaplanmıştır. Spesifik absorblanan enerji (absorblanan enerji/kompozit ağırlığı) miktarı, kalınlığın enerji absorblama kapasitesine etkisini belirlemektedir. Yanal basma yükleri altında, yüzey tabakaları yük taşıyıcı eleman olmasına rağmen ara malzemenin yük taşımada önemli bir

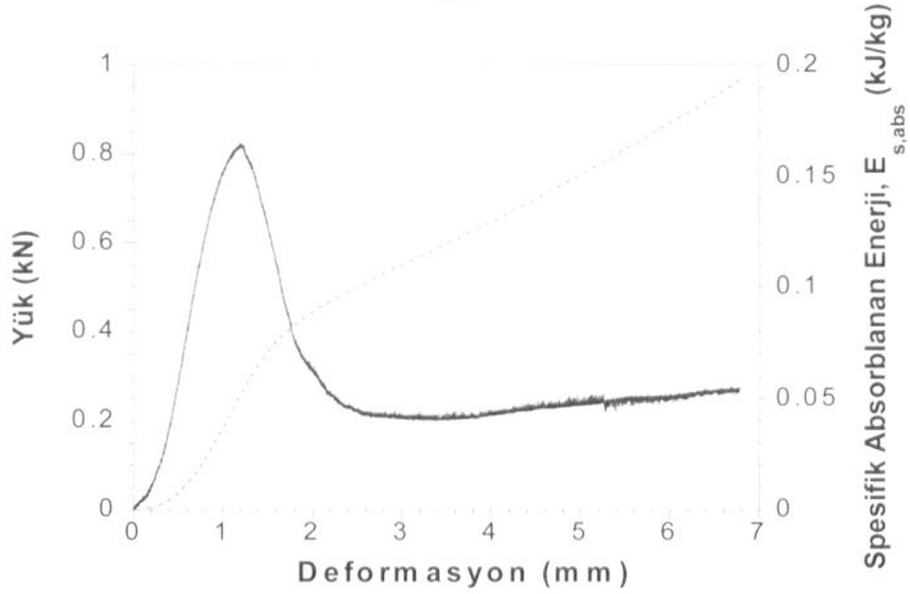
etkisi yoktur. Yanal yükleme durumunda yük-deformasyon grafiğinde görülen ilk lineer artış bölgelerinde sandviç yapının elastik deformasyonu söz konusudur. Maksimum yük değerinin üzerinde yüzey plakalarının tek yönde eğilmesi, bundan dolayı yüzey kompozitlerinde eğmeden dolayı basma ve çekme stresleri oluşmuştur. Ara tabaka ve ara tabaka/yüzey tabaka ara yüzeylerinde kayma kuvvetlerinin etkin olduğu görülmüştür. Belli basma deformasyon oranlarında, yüzey tabakalarının kırılması ile sandviç yapının mukavemetinde düşme gözlenmektedir.



Şekil 3: Yanal basma yüklemesinde, 20 mm kalınlığında bal peteği şekilli ara katman ve cam elyaf/epoksi kompozit yüzey tabakalarına sahip kompozit sandviç yapının yük altındaki davranışı: (a) numunenin kırılma gelişimi görüntüleri ve (b) numunenin yük-deformasyon grafiği ve test süresince absorbladığı spesifik enerji, $E_{s,abs}$ (kJ/kg) grafiği



(a)



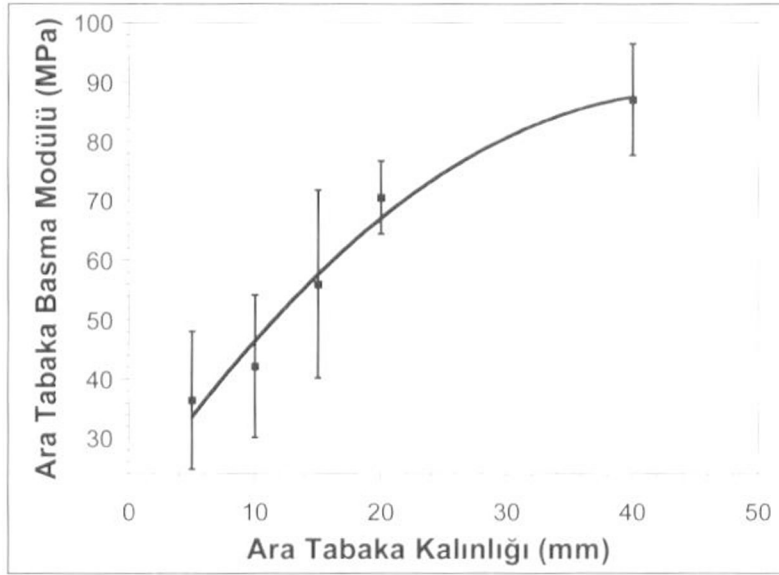
(b)

Şekil 4: Yüzeysel basma yüklemesinde 40 mm kalınlığında bal peteği şekilli ara katman ve cam elyaf/epoksi kompozit yüzey tabakalarına sahip kompozit sandviç yapının yük altındaki davranışı: (a) kırılma gelişimi görüntüleri ve (b) numunenin yük-deformasyon grafiği ve test süresince absorbladığı spesifik enerji $E_{s,abs}$ (kJ/kg) grafiği

Sandviç kompozit yapıların yüzeysel basma yükleri altındaki mekanik davranışı Şekil 4'te verilmiştir. Yük – deformasyon eğrisinde, ilk lineer kısımda elastic davranış, maksimum yük değeri aşıldıktan hemen sonra ise bir düşüş

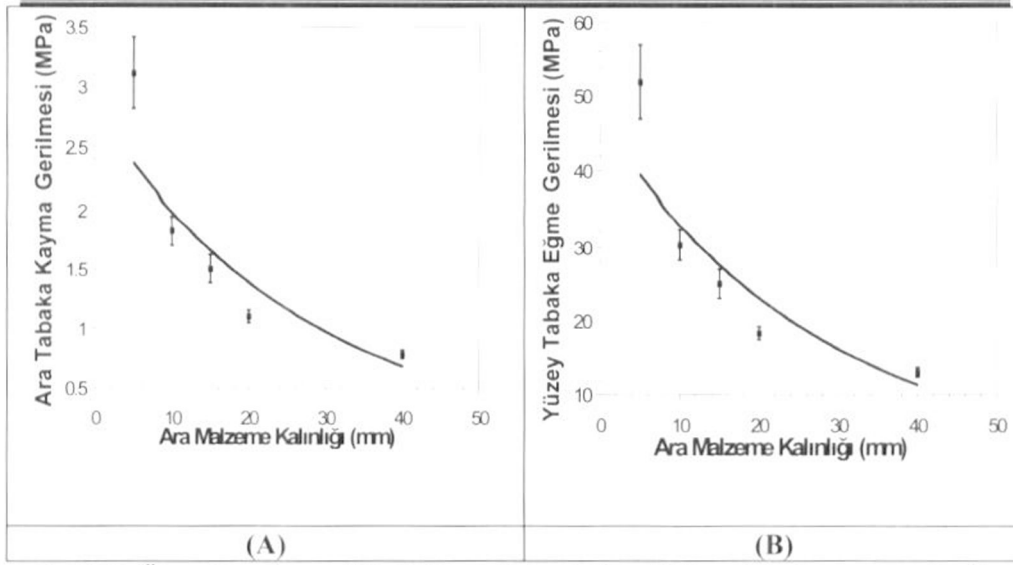
gözlenmiştir. Bal peteği hücre duvarlarının eğilme, katlanma deformasyonu ile yük değerleri düşmüştür. İlk düşüşün ardından, yük az bir eğimle sürekli artış göstermiştir. Kırılma gelişimi görüntüleri incelendiği zaman, bu artışın katlanan (folding) duvarların yoğunlaşmasından (densifikasyon) dolayı olduğu görülmektedir.

Şekil 5’de ara tabaka kalınlığının fonksiyonu olarak sandviç kompozitlerin yüzeysel basma modülü değerleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi ara malzeme kalınlığı arttıkça, basma modülü artmıştır. Bu sonuçlar, ara tabaka malzemesinin yüzeysel basma değerleri (Şekil 2) ile oldukça benzerdir.

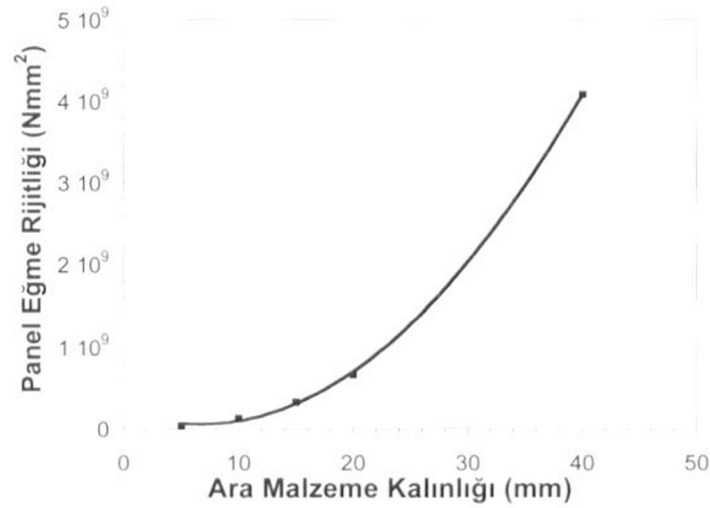


Şekil 5: Yüzeysel basma yükleri altında bal peteği şekilli ara tabaka ve cam elyaf/epoksi kompozit yüzey tabakalarından oluşan sandviç kompozitin basma modülü değerlerinin ara malzeme kalınlığı ile değişimi

Üç nokta eğme testi ile, ara tabaka kayma gerilmesi ve yüzey kompozit tabaka eğme gerilmesi değerlerinin ara malzeme kalınlığı ile değişimi belirlenmiştir. Şekil 6 (a) ve (b) de görüldüğü gibi, bu değerlerin ara tabaka kalınlığı arttıkça düştüğü gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, ara tabaka kalınlığı arttıkça ara tabaka kayma mukavemetin azaldığını göstermemektedir. Şekil 7’de gösterildiği gibi kompozit sandviç panel eğme rijitliği kalınlıkla birlikte artmıştır.



Şekil 6: Üç nokta eğme yükleri altında bal peteği şekilli ara tabaka ve cam elyaf/epoksi kompozit yüzey tabakalarından oluşan sandviç kompozitin (a)ara malzeme kayma gerilmesinin, (b)yüzey tabaka eğme gerilmesinin kalınlık ile değişimi

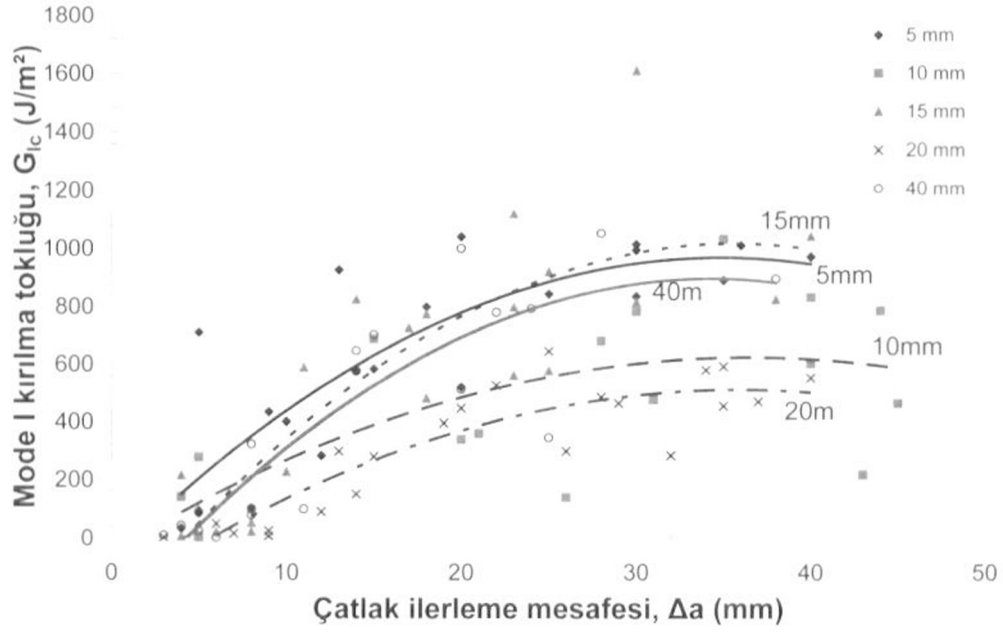


Şekil 7: Üç nokta eğme yükleri altında bal peteği şekilli ara tabaka ve cam elyaf/epoksi kompozit panelin eğme rijitliğinin kalınlık ile değişimi

Ara tabaka ve yüzey katmanlarının ara yüzey bağlanma mukavemeti ve ara yüzey kırılma tokluğu değerleri Mode I kırılma tokluğu testleri ile belirlenmiştir.

Şekil 8'de değişik ara tabaka kalınlığında numunelere ait ortalama kırılma tokluğu değerleri çatlak ilerleme değeri fonksiyonu olarak verilmiştir. Sonuçlardan,

beklendiği gibi ara malzeme kalınlığının artışı ile tabakalar arası kırılma tokluğu değerlerinin belirgin bir değişim trendi olmadığı görülmüştür. Tabakalar arası kırılma tokluğu, malzemenin kalınlığından bağımsız olmasına rağmen, bal peteği hücre duvarlarının kalınlığının kırılma tokluğu değerlerine etkisinin olup olmadığı takip edilmiştir. Ara yüzeyin kırılma modunun, süreklilik gösteren bir çatlak ilerlemesi şeklinde olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 8: Mode I kırılma tokluğu testine göre ara tabaka/yüzey plakası ara yüzeyi kırılma tokluğunun ara malzeme kalınlığına bağlı değişimi

4. Özet Ve İleriki Çalışmalar

Bu çalışmada, polipropilen (PP) esaslı bal peteği şekilli ara tabaka (core) malzemesinin ve bu malzemenin kullanımı ile üretilen kompozit sandviç yapının mekanik davranışı yanal basma, yüzeysel basma, üç nokta eğme ve Mode I kırılma testleri ile belirlenmiştir.

Ara tabaka malzemesi üzerinde yapılan yüzeysel basma testi sonuçları ara tabaka malzemesinin basma mukavemeti ve modülü değerlerinin kalınlık artışı ile arttığını göstermiştir. Yüzeysel basmada, belli deformasyon değerleri üzerinde bal peteği hücre duvarlarının katlandığı ve hücrelerin yoğunlaştığı gözlemlenmiştir.

Kompozit sandviç yapıların yüzeysel basma modunda ara tabakanın tek başına deformasyon davranışına oldukça benzer şekilde deforme olduğu görülmüştür. Sandviç yapıların yanal basma yükleri altında ise maksimum yük

altında yüzey plakalarının eğilmesi ve ileri deformasyon değerlerinde eğmeden dolayı yüzey tabakalarının kırılması gözlemlenmiştir.

Üç nokta eğme testi sonuçlarından, ara tabaka kalınlık artışı ile ara tabaka kayma gerilmesinin ve yüzey tabakası eğme gerilmesinin düştüğü gözlenmiştir. Devam eden çalışmalar ile kompozit sandviçlerin mekanik davranışının testi tamamlanacak ve davranışları sonlu elemanlar tekniği ile modellenecektir.

5. Teşekkür

Telateks A.Ş.'ye çalışmaya katkılarından dolayı yazarlar teşekkür eder.

6. Literatür

1. Barbero E., GangaRao H. V. S. (1991). "Structural Applications of Composites", *Sampe Journal*, Vol: 27, no: 6
2. Seyhan, A. T. (2003), "Processing and Characterization of Polymer Based Composites with Superior Impact Resistance", Yüksek lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
3. Mamalis A. G., Manolakos D. E., Ioannidis M. B., Papapostolou D. P. (2005). "On The Crushing Response of Composite Sandwich Panels Subjected to Edgewise Compression: Experimental", *Composite Structures*, 71, 246 – 257
4. Borsellino C., Calabrese L., Valenza A. (2004). "Experimental and Numerical Evaluation of Sandwich Composite Structures", *Composites Science and Technology*, Vol. 64, 1709 – 1715
5. ASTM C274 – 53 (1953). Structural Sandwich Construction (1953)
6. Smith S. A., Shivakumar K. N., "Modified Mode-I Cracked Sandwich Beam (CSB) Fracture Test", AIAA(American Institute of Aeronautics and Astronautics) – 2001 – 1221
7. ASM International (1987), Engineered Materials Handbook, Vol. 1- Composites, Metals Park, Ohio, 721 – 728

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

DOĞAL ZEOLİT EPOKSİ KOMPOZİTLERİN KÜRLENME KİNETİĞİ

Beyhan Cansever^a, A. Tuğrul Seyhan^b, Yılmaz Ocak,^c Doç.Dr. Metin
Tanoğlu^d, Prof. Dr.Devrim Balköse^e Prof.Dr Semra Ülkü^f

^{a,e,f} Kimya Mühendisliği Bölümü, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü,
Gülbahçe Köyü, Urla, İzmir

^{b,d} Makina Mühendisliği Bölümü, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü,
Gülbahçe Köyü, Urla, İzmir

^c Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gülbahçe
Köyü, Urla, İzmir

beyhancansever@iyte.edu.tr,

Özet

Bu çalışmada diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılarak (%10) ağırlıkça doğal zeolit içeren epoksi-anhidrit reçine sisteminin otokatalitik model gözönüne alınarak kürlenme kinetiği araştırılmıştır. Toplam reaksiyon ısı ve farklı sıcaklıklardaki toplam ısı üretimi 260 °C kadar 20 °C/dk hızla sistemin ısıtılması ile dinamik tarama yöntemi ile ölçülmüştür. 70, 90, 110, 130 °C de yapılan izotermal ısıtmalarla reaksiyonun toplam ısı ölçülmüştür. Dinamik tarama yöntemi ile epoksi sisteminin ve doğal zeolit epoksi sisteminin toplam reaksiyon ısıları 247 ve 356 J/gr olarak bulunmuştur. İzotermal ölçümlerle bulunan reaksiyon ısıları dinamik yöntemlerle bulunandan daha küçüktür.

Sabit sıcaklıkla kürlenme hızı eğrileri 130 °C' e kadar artan sıcaklıkla kürlenme hızının arttığını göstermiştir. Zeolit – epoksi sisteminde epoksi sistemine göre maksimum noktaya daha kısa sürede ulaşılmış ve bu noktada diferansiyel kür hızı değeri artmıştır. Hidroksil gruplarının otokatalitik reaksiyonu epoksi grupları ve anhidrit sertleştiricilerinin yeni bir geçiş hali oluşturmada önemli bir rolü olmuştur.

Epoksi reçine ve epoksi – zeolit sisteminde kürlenme derecesi eğrileri S şeklinde olması her iki sisteminde otokataliz hız ifadesine uygunluğunu göstermektedir. Epoksi kinetik mekanizması bir kısmı oldukça yüksek sıcaklıkta gerçekleşen bir seri kompleks kürlenme reaksiyonu içerdiğinden reaksiyonun m ve n dereceleri sıcaklıkla değişmektedir. Reaksiyon hız sabiti de sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Düşük kür sıcaklıklarında hız sabitleri zeolit katılmasıyla küçük bir

değişim göstermiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise özellikle %10 zeolitli sistemde hızda belirgin artış olmuştur.

Aktivasyon enerjisi ve eksponansiyel faktör Arrhenius yöntemi ile bulunmuştur. Epoksi sistemi için 51 kJ/mol, hız sabiti $5.5 \times 10^5 \text{ dk}^{-1}$, iken epoksi-zeolit sistemde bu değerler 54 kJ/mol ve $12.3 \times 10^5 \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Zeolitler epoksi reçinesinin kurlenme hızını ve aktivasyon enerjisini arttırmıştır. Sonuç olarak zeolit partikülleri epoksi sistemi içinde bir katalizör gibi davranmıştır. Dinamik hızla yapılan DSC method ile pik noktalarında zeolit ile elde edilen sıcaklık değerlerinin daha yüksek olması, zeolite içeren epoksi kompozitlerin daha yüksek T_g camlaşma sıcaklığına sahip olabileceğinin bir kanıtı olarak değerlendirilebilir. Dolayısıyla, epoksi zeolite kompozitlerin mekanik ve termal özellikler açısından, %10 katkılı zeolit sistemi epoksi sistemine kıyasla daha iyi sonuç vereceği düşünülmektedir.

Abstract

In the present study, the cure kinetics of an epoxy anhydride resin system containing %10 wt. of natural zeolite was monitored by conducting Differential Scanning Calorimetry technique. Dynamic and isothermal scanning runs were performed to calculate the total heat of reaction and total heat generation at different temperatures for epoxy resin with and without zeolite additives, respectively. The heat evolution of the system was measured during dynamic DSC scans at a constant heating rate of 20°C/min up to 260 °C. The total (ultimate) heat of reaction for the system was obtained from the heat flow measurements at certain temperatures of 70, 90, 110, 130 °C. The dynamic scans results showed that the total exothermic heats for unfilled epoxy and for epoxy zeolite system were 247 J/gr and 356 J/gr, respectively. Furthermore, the heat values via isothermal runs for epoxy and epoxy zeolite system were observed to be lower compared to those via dynamic run for each of them.

The results obtained from the isothermal cure rate curves indicated that the cure rate system increased with the increment of the temperature up to 130 °C. The maximum point appeared at shorter time and the value of differential cure rate at this point was increased for zeolite – epoxy system. The temperature at maximum peak point on the curve of zeolite – epoxy system appeared in a relatively shorter time and the value of differential cure rate at the same corresponding point was higher than that of neat epoxy. In that manner, the autocatalytic reaction of the hydroxyl group was believed to play a substantial role in occurrence of a feasible new transition state with anhydride hardener and epoxide group, which all may promote the reaction involved. The predicted curves in plots of degree of cures for epoxy and epoxy-zeolite system formed in sigmoid shape approving that both systems could be reasonably interpreted by autocatalytic cure rate expression.

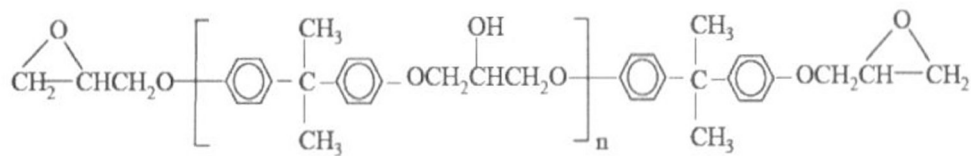
The divergence in values of reaction orders (m & n) at various temperatures implied that the reaction mechanism of corresponding epoxy resin was highly dependent on temperature applied. It is because of the fact that epoxy

kinetic mechanism includes very complex series of curing reactions, some of which only occurred at elevated temperatures. The reaction rate constant gave also the same response to the changes in temperatures. The values of rate constants at low curing temperatures demonstrated slight changes with the addition of the zeolite. Moreover, at elevated temperatures, the rate constant increased and became more pronounced for the filled system.

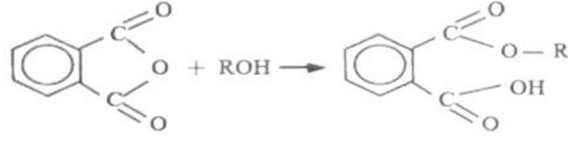
The activation energy and pre-exponential factor were computed by following Arrhenius Equation. The activation energy and pre-exponential factor of the unfilled system were 51 kJ/mole and $5.5 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$, respectively while the those for filled epoxy system were 54 kJ/mole and $12.3 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$. In that order Zeolite particles acted as catalyst for epoxy system by promoting curing rate and activation energy of corresponding epoxy resin. As a result of the fact that zeolite-epoxy system has moderately higher peak temperature value via dynamic scanning rate, one could think that it may have higher T_g value compared to neat epoxy system. Therefore, epoxy-zeolite system may exhibit relatively better mechanical and thermal properties. In the further studies, we are accordingly intended to focus on the mechanical and thermal properties of zeolite filled epoxy composites.

1.Giriş

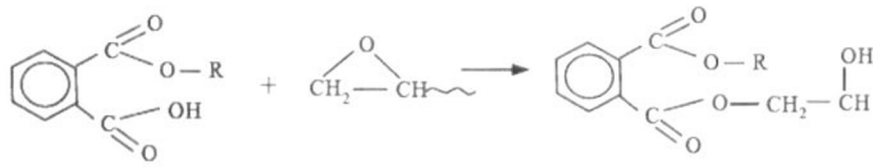
Thermoset epoksi reçineleri, kompozit malzemeleri güçlendirmek amacıyla ve yüzey kaplama malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Bu reçineler, iyi ısı, elektrik ve mekanik özelliklere sahip olmalarına karşın, kırılgandır ve düşük çatlak ilerleme direncine sahiptir. Ticari epoksi reçineler iki yada daha fazla mol epiklorin ile bir mol bisfenol A'nın sentezinden ele edilmektedir. Kimyasal formülü Şekil 1'de verilmiştir. Epoksi reçineler amin ve anhidrit tipli ajanların varlığında hazırlanılmaktadırlar. Anhidrit tipli reçineler amin tiplilerine göre, kürlenme boyunca düşük ekzoterm göstermektedir. Ayrıca anhidritlerin daha iyi ısısal kararlılık ve elektriksel yalıtım özelliğine sahip olduğu bilinmektedir. Anhidrit halka aktif hidrojen iyonu varlığında mutlaka ilk önce açılmalıdır. Fitalik anhidridin reçinenin OH grupları ile reaksiyonun formülü Şekil 2'de gösterilmiştir. Fitalik anhidridin reçinenin epoksi grupları ile reaksiyonun formülü Şekil 3 de verilmiştir. Fitalik anhidrid kürlenmiş epoksi reçinenin kimyasal formülü Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 1.Epoksi reçinenin kimyasal formülü



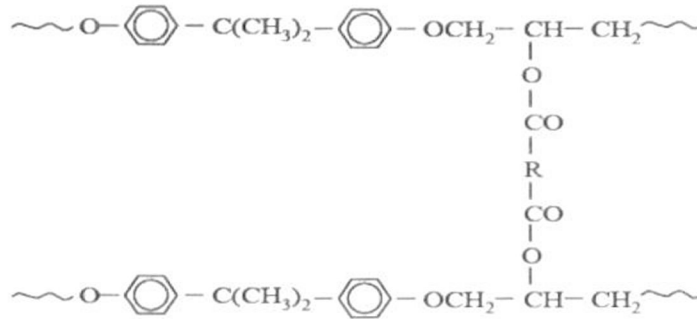
Şekil 2. Fitalik anhidridin reçinenin OH grupları ile reaksiyonu



Şekil 3. Fitalik anhidridin reçinenin epoksi grupları ile reaksiyonu

Epoksi malzemenin içine düşük molekül ağırlıklı polimerler, reaktif oligomerler, plastikleştiriciler ve inorganik dolgu maddeleri, özellikle zeolit gibi katkılar katılarak çatlak ilerleme direnci arttırılmaya çalışılmaktadır. Geniş yüzey alanına sahip olan zeolitler aluminasilikat minerallerinden olup, bir çok alanda özellikle kataliz, iyon değiştirici vb kullanılmaktadırlar. [1]

Bir çok araştırmacı çeşitli analitik methodları örneğin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre, FTIR – NMR Spektroskopisi, Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografı kullanarak epoksi reçinenin kürlenme kinetiği üzerinde çalışmıştır. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre methodu bilinen en iyi yöntemdir ve başlıca iki kısma ayrılır. İzotermal taramada sabit sıcaklık, dinamik taramada sabit ısıtma hızı kullanılarak örneklerin ölçümü yapılmıştır. [2, 3, 4]



Şekil 4. Fitalik anhidrid kürlenmiş epoksi reçinenin kimyasal formülü

Sabit sıcaklı yöntemde, örnekten giden ısı akışı zamana karşı kaydedilir. Reaksiyon başladığından bitene kadar Diferansiyel Taramalı Kalorimetrede enerjinin salınımı kaydedilir. Sabit sıcaklıklı reaksiyon ısısı, H_T ile ifade edilir ve ısı salınımının altında kalan alandan aşağıdaki denklem 1'den yararlanılarak hesaplanır.

$$H_T = \int_0^{t_f} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_T dt \quad 1$$

Toplam reaksiyon ısısı, H_U ile ifade edilir ve dinamik yöntemle hesaplanmıştır. Dinamik tarama yönteminde, örnek sabit hızda ısıtılmış ve enerji salınım hızı zamana karşı kaydedilmiştir. Dinamik tarama boyunca üretilen ısınin miktarı Denklem 2'den yararlanılarak hesaplanmıştır. Her iki denklemde de, $\left(\frac{dQ}{dt} \right)_T$ anlık

ısı üretim hızı, t_f de reaksiyonun tamamlanması için gerekli süreyi ifade etmektedir.

$$H_U = \int_0^{t_f} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_d dt \quad 2$$

Herhangi bir (t) anındaki Kürlenme derecesi Denklem 3'den yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$\alpha = \frac{1}{H_U} \int_0^t \left(\frac{dQ}{dt} \right)_T dt \quad 3$$

Sabit sıcaklık kürlenme hızı Denklem 4'ü kullanarak bulunmuştur.

$$\dot{\alpha} = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_U} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_T \quad 4$$

Dutta ve Rayan modeline göre termoset otokataliz kürlenme kinetiği aşağıdaki Denklem 5'de verilmiştir. Sıfıncı mertebe başlangıç kür hızı varsayıldığında Denklem 5'deki K_1 elimine edilip, Denklem 6 da son hali varsayılanlara göre tekrar yazılmıştır.

$$\dot{\alpha} = \frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad 5$$

$$\dot{\alpha} = (K \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad 6$$

Aşağıdaki denklemlerden yararlanarak kinetik parametreler (m, n, K) hesaplanmıştır.

$$\alpha_p = \frac{m}{m + n} \quad 7$$

$$m + n = 2 \quad 8$$

$$\dot{\alpha}_p = K \frac{m^n n^n}{(m + n)^{(m+n)}} \quad 9$$

$$\ln K = \ln K_0 - E_a / RT \quad 10$$

Bu denklemlerdeki α_p ekzotermik pikdeki kürlenme derecesi ve α_p ise ekzotermik pikdeki kürlenme hızı olup, değerleri diferansiyel taramalı kalorimetreden kolayca hesaplanır. Denklem 10 Arrhenius denklemidir. $\ln K$ vs. $1/T$ ile yaptığı grafikteki tanjantından aktivasyon enerjisi ve kesişme noktasından K_0 hesaplanabilmektedir.

Bu çalışmada diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılarak doğal zeolitlerin (%10) epoksi - anhidrit reçine sisteminin otokatalitik kürlenme kinetiğine etkisi amaçlanmıştır. Toplam reaksiyon ısısı ve farklı sıcaklıklardaki toplam ısı üretimi 260 °C kadar 20°C/dk hızla sistemin ısıtılması ile dinamik tarama yöntemi ile ölçülmüştür. 70, 90, 110, 130 °C de yapılan izotermal ısıtılarla reaksiyonun toplam ısısı, kürlenme oranı, kürlenme derecesi ölçülmüştür.

2. Materyal ve Method

Manisa – Gördes yöresinden alınan doğal zeolit numuneleri laboratuvar ölçekli kırıcıda kırılarak küçük tane boyutlarına indirilmiştir. Kırma işlemi esnasında oluşan tozların giderilmesi için zeolit taneleri saf su ile yıkandıktan sonra etüvde 150 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Bu çalışmada 25 – 106 µm tane boyutu kullanılmıştır. Zeolit karakterizasyonu Top ve lk [9] tarafından yapılmıştır. EPON 828 reçinesi ve fitalik anhidrit sertleştirici, 65/35 oranında reçine fitalik oranında hazırlanmıştır. Katkısız ve zeolit katkılı örnekler elde edilmiştir. Zeolit katkılı reçine fitalik sistemine %10 oranında eklenmiş ve 15 dakika 25 °C’de karıştırılmıştır. Tüm karışımlar – 13 °C’de saklanmış, incelemeler oda sıcaklığında yapılmıştır. 3 – 6 mg epoksi – zeolit numuneleri alüminyum kaplarda Shimadzu markalı Diferansiyel Taramalı Kalorimetreye konularak ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm sırasında, 20 °C/dakika ısıtma hızı kullanılmış, taşıyıcı gaz olan nitrojenin akışı 40 ml/dakika’ya ayarlanmıştır.

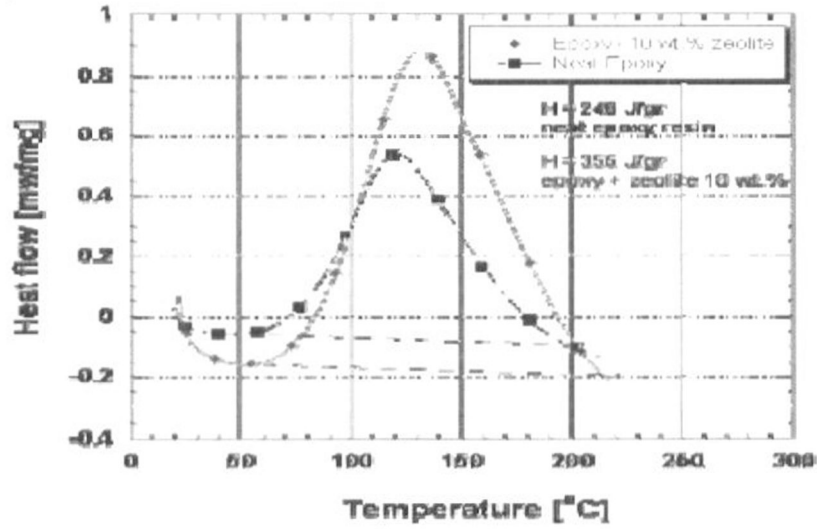
Deneyisel sonuçlar Kaleida Graph programı kullanılarak değerlendirilmiş, integral hesaplamada ve şekillerin çizilmesinde kullanılmıştır.

3. Deneyisel Bulgular

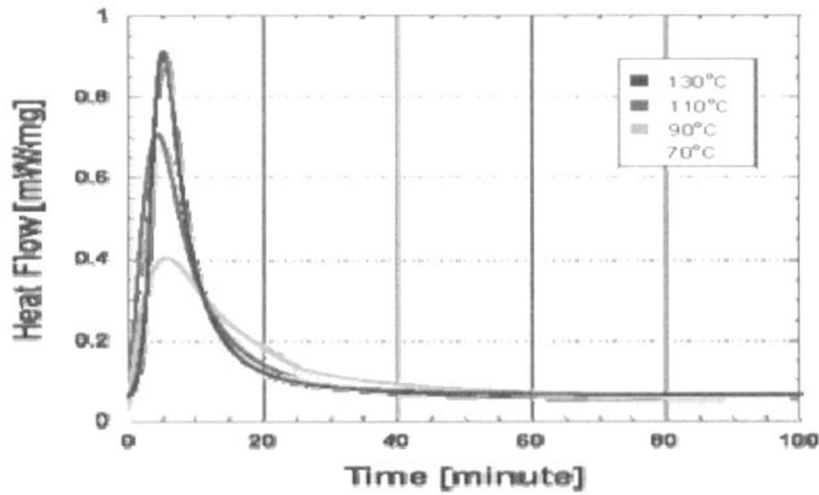
Bu çalışmada, epoksi – zeolite sisteminin toplam reaksiyon ısısı dinamik tarama ölçümlerinden bulunmuştur. 20 °C/dakika ısıtma hızıyla yapılan epoksi sistemi ve doğal zeolit epoksi sistemi için diferansiyel taramalı kalorimetre eğrileri Şekil 5’de verilmiştir. Dinamik tarama yöntemi ile epoksi sisteminin ve doğal zeolit epoksi sisteminin toplam reaksiyon ısıları 247 ve 356 J/gr olarak bulunmuştur. Ayrıca maksimum ısı alan katkısız epoksidede 115 °C’de elde edilirken, zeolitli epoksidede 130 °C’de elde edilmiştir. Zeolit partikülleri epoksi sistemi içinde bir katalizör gibi davranmış ve reaksiyonu tetiklemiştir. Dinamik hızla yapılan DSC method ile pik noktalarında zeolit ile elde edilen sıcaklık değerlerinin daha

yüksek olması, zeolite içeren epoksi kompozitlerin daha yüksek T_g camlaşma sıcaklığına sahip olabileceğinin bir kanıtı olarak değerlendirilebilir.

70, 90, 110, 130 °C de yapılan izotermal ısıtmalarla reaksiyonun toplam ısı ölçülmüştür. Her bir sıcaklık için izotermal reaksiyon ısı değerleri denklem 1'den yararlanılarak hesaplanmıştır. Şekil 6 ve 7'de epoksi sistemi ve doğal zeolit epoksi sistemi için elde edilen izotermal diferansiyel taramalı kalorimetre eğrileri verilmiştir.

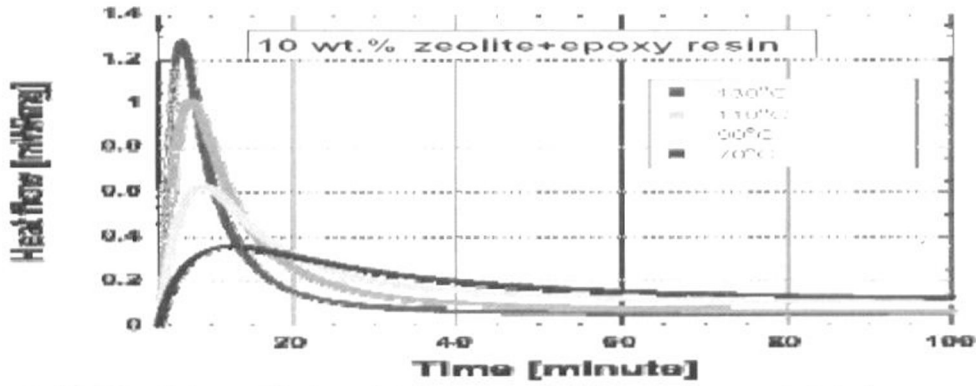


Şekil 5. 20°C/dakika ısıtma hızıyla yapılan epoksi sistemi ve doğal zeolit epoksi sistemi için diferansiyel taramalı kalorimetre sonuçları (x: sıcaklık, y: ısı akışı)



Şekil 6. Epoksi sistemi için izotermal diferansiyel taramalı kalorimetre sonuçları (x: zaman, y: ısı akışı)

Her bir sıcaklık için sabit sıcaklık kürlenme hızları denklem 4'den yararlanarak hesaplanmıştır. Epoksi sistemi ve epoksi-zeolit sistemi için elde edilen sabit sıcaklık kürlenme hızı eğrileri dört farklı sıcaklık için bulunmuş ve bu eğriler Şekil 8 ve 9'de verilmiştir. Sabit sıcaklıkla kürlenme hızı eğrileri 130 °C'ye kadar artan sıcaklıkla kürlenme hızının arttığını göstermektedir. Kürlenme sıcaklığının arttırılmasıyla, maksimum noktaya daha kısa zamanda ulaşılmış ve bu noktadaki diferansiyel kür hız değeri artmıştır. Kür hızındaki maksimum nokta kürlenme kinetiğinin otokatalitik mekanizma ile olduğu anlamına gelmektedir. Bunun sonucu olarak kürlenme kinetiği denklem 7 ve 8'den yararlanılarak hesaplanmıştır. Şekil 5'de de görüldüğü üzere, zeolit – epoksi sistemin piklerinin biçimi epoksi sisteminden daha keskin bir şekil göstermektedir. Hidroksil gruplarının otokatalitik reaksiyonu epoksi grupları ve anhidrit sertleştiricilerinin yeni bir geçiş hali oluşturmada önemli bir rolü olmuştur.



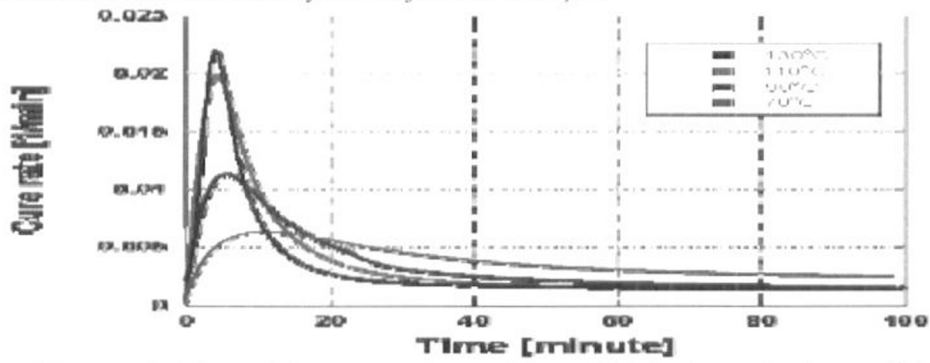
Şekil 7. Epoksi – zeolit sistemi için izotermal diferansiyel taramalı kalorimetre sonuçları (x: zaman, y: ısı akışı)

Kürlenme derecesi dinamik diferansiyel taramalı kalorimetre sonuçlarından elde edilen belli bir zamandaki kümülatif ısı ile toplam reaksiyon ısıları arasındaki ilişki olarak tanımlanır. Şekil 10 ve 11'de Epoksi sistemi ve epoksi – zeolit sistemi için elde edilen kürlenme derecesine karşılık zaman grafikleri verilmiştir. Bütün eğriler S şeklindedir. Bu şekilde olması, her iki sisteminde otokataliz hız ifadesine uygun olduğunu göstermektedir.

Reaksiyon sabitleri epoksi ve epoksi – zeolit sistemleri için denklem 9'den yararlanılarak elde edilmiştir. Her iki sistem için reaksiyon sabitlerinin değerleri Tablo 1 ve 2'de gösterilmiştir. Bu tablolarda da görüldüğü üzere, reaksiyon sabitleri sıcaklıkla değişkenlik göstermektedir. Düşük kürleşme sıcaklıklarında, epoksi ve epoksi-zeolit sistemleri için reaksiyon sabitleri az bir değişim göstermişlerdir. Yüksek kürleşme sıcaklıklarında ise, reaksiyon sabitleri sıcaklıkla artmış ve epoksi zeolit sistemi için reaksiyon sabitleri arasındaki fark belirgin bir hale gelmiştir.

Tablo 2’de de görüldüğü üzere, m sabitinin değerleri epoksi sistem için 0.36 ile 1.8 arasında, epoksi – zeolit sistemi içinse 0.44 ile 0.65 arasında sıcaklığa bağlı olarak bir değişim göstermiştir. Epoksi kinetik mekanizması bir kısmı oldukça yüksek sıcaklıkta gerçekleşen bir seri kompleks kürlenme reaksiyonu içerdiğinden reaksiyonun m ve n dereceleri sıcaklıkla değişmektedir.

Aktivasyon enerjisi ve eksponansiyel faktör Arrhenius yöntemi ile bulunmuştur. Epoksi sistem için aktivasyon enerjisi 51 kJ/mol, hız sabiti $5.5 \times 10^5 \text{ dk}^{-1}$, iken epoksi – zeolit sistemde bu değerler 54 kJ/mol ve $12.3 \times 10^5 \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar göstermektedir ki, zeolitler epoksi reçinesinin kürlenme hızını ve aktivasyon enerjisini artırmıştır.



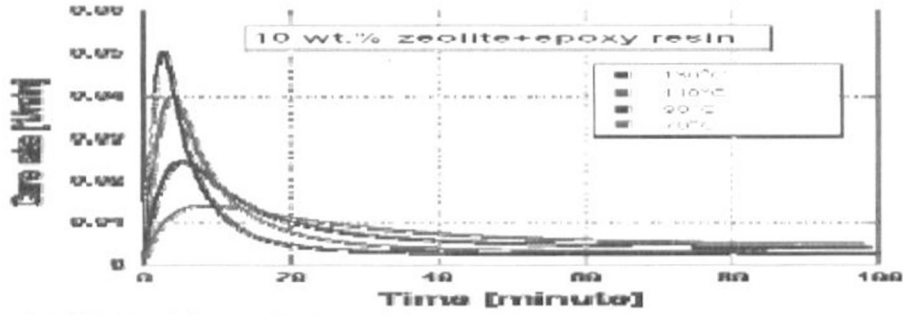
Şekil 8. Epoksi sistem için zamana karşı sabit sıcaklık kürlenme hızları grafiği [x: zaman, y: kürlenme hızı]

Tablo 1. Epoksi sistemi için reaksiyon sabitleri

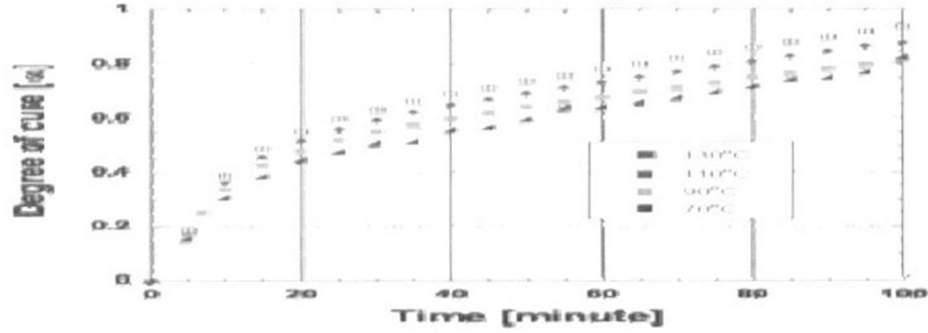
T(K)	m	n	$K \cdot 10^2 (1/\text{dakika})$
343	1.8	0.2	1.16
363	1.4	0.6	1.42
383	0.82	1.18	10.2
403	0.36	1.64	11.62

Tablo 2. Epoksi-zeolit sistemi için reaksiyon sabitleri

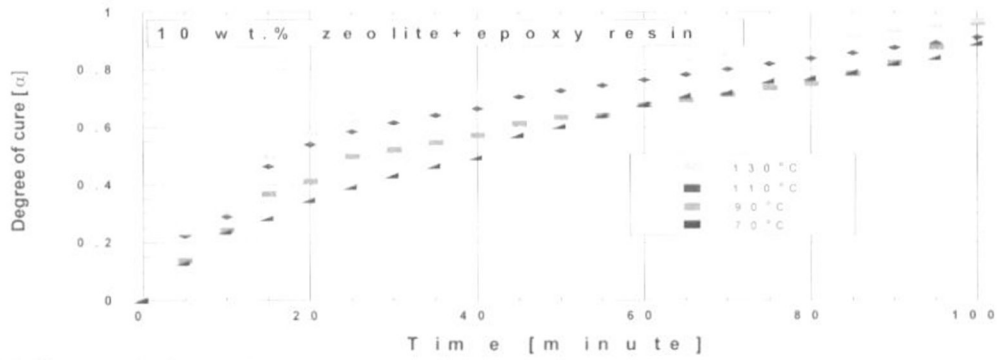
T(K)	m	n	$K \cdot 10^2 (1/\text{dakika})$
343	0.44	1.56	2.2
363	0.52	1.48	14.7
383	0.61	1.39	20
403	0.65	1.35	23.8



Şekil 9. Epoksi – zeolit sistem için zamana karşı sabit sıcaklık kürlenme hızları grafiği [x: zaman, y: kürlenme hızı]



Şekil 10. Epoksi sistemin farklı sıcaklıklardaki entegral kürlenme eğrileri [x: zaman, y: kürlenme derecesi]



Şekil 11. Epoksi – zeolit sistemin farklı sıcaklıklardaki entegral kürlenme eğrileri [x: zaman, y: kürlenme derecesi]

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, epoksi reçineye zeolit ilavesiyle elde edilen sistemin kinetik etkisi çalışılmıştır. Sabit sıcaklı ve dinamik tarama yöntemi ile yapılan diferansiyel taramalı kalorimetre sonuçlarından toplam reaksiyon ısı ve farklı sıcaklıklardaki toplam ısı üretimi hesaplanmıştır. Elde edilen değerler göstermektedir ki, kürlenme hızı epoksi sistemine zeolit katılmasıyla artmıştır. Epoksi ve epoksi – zeolit sisteminden elde edilen ısı sonuçlarına göre, sabit sıcaklıkla yapılan çalışmalar dinamik tarama yöntemiyle elde edilen çalışma sonuçlarına göre daha düşük değerlerdedir.

Sabit sıcaklıklı kürlenme hızı epoksi ve epoksi – zeolit sistemi için farklı sıcaklıklarda incelemiştir. Kürlenme hızı 130°C'ye kadar artan sıcaklıkla artmıştır. Ayrıca, kürlenme hız zamanı yüksek sıcaklıkta epoksi – zeolit sitemi için daha kısa zamanda gözlenmiştir. Bu durumda, maksimum noktaya daha kısa bir sürede ulaşılmış ve bu noktada diferansiyel kür hız değeri artmıştır. Bu davranış otokataliz özelliğiyle bağıntılıdır. Zeolit yüzeyindeki hidroksil grupları katalizör olarak görev yapmışlardır. Bu hidroksil grupların otokatalitik reaksiyonu epoksi ve anhidrit sertleştiricilerinin yeni bir geçiş hali oluşturmada etkin bir rol oynamıştır. Fitalik anhidridin reçinenin –OH ve epoksi gruplarıyla reaksiyonunu doğal zeolit varlığında hızlandırılmıştır. Böylece daha kısa sürede sertleşen bir sistem elde edilmiştir. Bu çalışmada, kürlenme dereceleri dinamik yöntemden elde edilen toplam reaksiyon ısı ile sabit sıcaklıklı yöntemle elde belli zamandaki kümülatif ısı arasındaki ilişkiyi yararlanılarak bulunmuştur. Epoksi reçine ve epoksi-zeolit sistemini kürlenme dereceleri eğrileri S şeklinde olması, her iki sistem içinde otokataliz hız ifadesine göre açıklanabileceğini göstermektedir.

Kinetik sabitlerinin değerleri epoksi ve epoksi-zeolit sistemi için hesaplanmıştır. Epoksi kinetik mekanizması bir kısmı oldukça yüksek sıcaklıkta gerçekleşen bir seri kompleks kürlenme reaksiyonu içerdiğinden reaksiyonun m ve n dereceleri sıcaklıkla değişmektedir. Reaksiyon hız sabiti de sıcaklıkla bir değişim göstermektedir. Düşük kür sıcaklıklarında hız sabitleri zeolit katılmasıyla küçük bir değişim göstermiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise özellikle 10% zeolitli sistemde hızda belirgin artış olmuştur.

Aktivasyon enerjisi ve ekspanansiyel faktör Arrhenius yöntemi ile bulunmuştur. Dolgusuz sistemin aktivasyon enerjisi 51 kJ/mol, hız sabiti $5.5 \times 10^5 \text{ dk}^{-1}$, iken zeolitli sistemde bu değerler 54 kJ/mol ve $12.3 \times 10^5 \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Zeolitler epoksi reçinesinin kürlenme hızını ve aktivasyon enerjisini arttırmıştır.

Gelecek çalışmalar zeolitli epoksilerin mekanik ve termal özelliklerinin incelenmesi yönündedir.

5. Kaynaklar

1. Lee. J. Y., Shim. M. J., Kim. S. W. "Autocatalytic cure kinetics of natural zeolite filled epoxy composites", Material Chemistry and Physics, 48, 1997, pp. 36 – 40.
2. Roşu. D., Çaşcaval. C.N., Mustata. F., Ciobanu. C., " Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data", Thermochimica Acta, 383, 2002, pp.119 – 127.
3. Lee. J. Y., Choi. H. K., Shim. M. J., Kim. S. W., " Kinetic studies of an epoxy cure reaction by isothermal DSC analysis", Thermochimica Acta, 343, 2000, pp. 111 – 117.
4. Montserrat. S., Cima . I., "Isothermal curing of an epoxy resin by alternating differential scanning calorimetry", Thermochimica Acta, 330, 1999, pp. 189 – 200.
5. Macan. I., Ivankovic. H., "Study of cure kinetics of epoxy-silica organic–inorganic hybrid materials", Thermochimica Acta, 414, 2004, pp. 219 – 225
6. Lu. M., Shim. M., Kim. S., "Effect of Filler on Cure Behavior of an Epoxy System: Cure Modeling", Polymer Engineering and Science, 39(2), pp. 274 – 285.
7. Torre. L., Lelli. G., Keny. J.M., "Cure Kinetics of Epoxy/Anhydride Nanocomposite Systems with Added Reactive Flame Retardants", Journal of Applied Polymer Science, 94, 2004, pp. 1676 – 1689.
8. Kim. M., Kim. W., Choe. Y., "Characterization of cure reactions of anhydride/epoxy/polyetherimide blends", Polymer International, 51, 2002, pp. 1353 – 1360
9. Top. A., Ülkü. S., "Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity", Applied Clay Science, 27 (1 – 2), 2004, pp. 13 – 19

POLİAMİD 6 BAZLI ÜÇLÜ NANOKOMPOZİTLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN VE MORFOLOJİLERİNİN BELİRLENMESİ

Işıl Işık, Ülkü Yılmaz, Gökür Bayram
Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 06531,
Ankara, Türkiye

yilmazer@metu.edu.tr

Özet

Bu çalışma, poliamid-6, poliamid-6'ya darbe iyileştiricisi olarak etki eden etilen/glisidil metakrilat (E – GMA) terpolimeri ve üretici firma tarafından farklı organik değiştiricilerle tabaka aralıkları artırılmış, iki değişik organokil kullanılarak üretilen nanokompozit sistemlerinin bileşen konsantrasyonlarının ve ekleme sırasının, nanokompozitlerin son özelliklerine etkisini anlamak amacıyla yürütülmüştür.

Nanokompozitlerin morfolojilerindeki değişimleri anlayabilmek amacıyla X – Işın Kırınımı ve TEM analizleri yapılmıştır. Mekanik özellikler, gerilme ve darbe testleri yapılarak anlaşılmıştır. Viskoelastik özellikler malzemelerin nanoölçekli yapıları ile direkt bağlantılı olduklarından dinamik mekanik özellikler de çalışılmıştır.

Abstract

Polymer – clay nanocomposites are particulate filled composites in which the reinforcement material is in the form of sheets with thickness of one to few nanometers and length of hundreds to thousands nanometers [1]. They show several advantages over typical composites in terms of mechanical, thermal, physical and barrier properties. According to the literature, exfoliation and dispersion in a polymer matrix depend on the organic modifier of the clay, initial interlayer spacing, the viscosity (or molecular weight) of the polymer, and operational conditions (screw speed, temperature, screw configurations of extruders) [2, 3].

The aim of this study is to investigate the effects of component concentrations on the final properties of ternary nanocomposites composed of polyamide – 6, ethylene/glycidyl methacrylate (E – GMA), terpolymer acting as impact modifier for polyamide, and two types of organoclays (Cloisite® 15A and

Cloisite® 30B) which were modified by different organic modifiers by the manufacturer.

XRD and TEM analysis is used for morphological characterization. The mechanical behavior of nanocomposites is evaluated in terms of tensile and impact properties. Dynamic mechanical properties are also investigated since viscoelastic measurements are highly sensitive to the nanoscale structure of the hybrids and appear to be a powerful method to probe the developed structure of such materials. It was found that the d – spacing of pure Cloisite® 15A clay does not change significantly when melt blended with polyamide – 6 and ethylene-glycidyl methacrylate based elastomer. TEM micrograph of polyamide – 6 nanocomposite samples having Cloisite® 15A showed stacked silicate layers and formed due to clustering and agglomerations. Initial interlayer spacing of the organoclay Cloisite® 30B is increased in both polyamide-6 and polyamide-6/elastomer based nanocomposites. Uniform dispersion of organoclay in polymer matrix can be observed in TEM micrographs. Cloisite® 30B organoclay produced intercalated/exfoliated nanocomposites in both polyamide – 6 and polyamide-6/elastomer nanocomposites. Nanocomposites having Cloisite® 30B showed higher tensile strength and Young's modulus than the nanocomposites having Cloisite® 15A. In ternary systems containing ethylene/glycidyl methacrylate based elastomer, tensile strength, Young's modulus and elongation at break data are higher in Cloisite® 15A containing nanocomposites. For pure polyamide-6, two dynamic relaxation peaks are observed around 62 °C and –58 °C, which are the α and β relaxation peaks of polyamide 6. In rubbery region, all nanocomposites show higher storage modulus, resulting in a remarkable increase of stiffness. At lower temperatures, nanocomposite with Cloisite® 30B exhibit higher storage modulus than the other nanocomposites prepared by Cloisite® 15A. In the presence of elastomeric material, stiffness of polyamide-6 decreased. Especially at temperatures lower than the glass transition temperature, synergistic effects of both organoclay and elastomer can be observed in both storage and loss moduli except in the sample having Cloisite® 30B and ethylene/glycidyl methacrylate based elastomer.

1. Giriş

Polimer – kil nanokompozitleri parçacık-dolgulu, dolgu malzemesi kalınlığının bir veya birkaç nanometre, uzunluğunun ise 100 ile 1000 nanometre arasında olduğu kompozit malzemelerdir [1]. Bu tür malzemeler üzerine yapılan araştırmalar, ϵ -kaprolaktam monomerinin organik kil galerileri arasında poliamid-6'ya polimerleştirilmesi ile elde edilen poliamid – 6 kil nanokompozitleri ile başlamıştır. Toyota araştırmacıları tarafından üretilen bu poliamid – 6 nanokompozit örneklerinin, saf poliamid – 6'ya göre dayanım, modül, ısısal bozunma sıcaklığı ve geçirgenlik özelliklerinde çok üstün oldukları gözlenmiştir. Özelliklerdeki bu

üstünlük organik polimer ve inorganik silika arasında oluşan iyonik bağlara ve kilin geniş yüzey alanının polimerle olan temasına bağlanmıştır [4, 5].

Poliamid – 6 mühendislik uygulamalarında çokça kullanılır ancak eriyik işlenmesindeki kararsızlık ve çentikli darbe dayanımının düşük olması gibi sorunları mevcuttur. Poliamid – 6'ya darbe dayanımı artırmak için çeşitli elastomerik malzemeler eklenmekte fakat bu malzemeler poliamid – 6'nın gerilme dayanımını ve pekliliğini azaltmaktadır. Polimer kil nanokompozitlerindeki montmorillonit varlığı, saf malzemenin gücünü ve pekliliğini artırmaktadır. Literatürde, tabakalı silika güçlendiricisiyle poliamidin elastik tokluğunu birleştiren pek az çalışma bulunmaktadır [6]. Bu elastomerik malzemeler polimer matrisle reaksiyona da girebilirler. Poliamid – 6, amin ve karboksil son gruplarıyla bu uygulama için son derece uygun bir malzemedir. Çalışmada GMA fonksiyonel grubu içeren etilen bazlı bir elastomer kullanılmaktadır. GMA, poliamidin asit ve amin son gruplarıyla tepkime verebilme potansiyeline sahiptir [7].

Literatürden bildiğimiz kadarıyla, kilin polimer tabakaları arasında dağılması kilin organik değiştiricisinin tipine, ilk tabakalar arasındaki uzaklığa, polimerin viskozitesine, molekül ağırlığına, ve polimerin işleme şartlarına (vida hızı, sıcaklık, ekstrüderdeki vida konfigürasyonuna) bağlıdır [2, 3].

Bu çalışma, poliamid – 6, poliamid – 6'ya darbe iyileştiricisi olarak etki eden etilen/glisidil metakrilat (E – GMA) terpolimeri ve üretici firma tarafından farklı organik değiştiricilerle tabaka aralıkları artırılmış, iki değişik organokil kullanılarak üretilen nanokompozit sistemlerinin bileşen konsantrasyonlarının son özelliklere etkisini anlamak amacıyla yürütülmüştür.

2. Malzeme Ve Yöntem

Polimer matrisi olarak, ticari adı Teklamid olan poliamid-6 kullanılmıştır. Çalışmada inorganik dolgu malzemesi olarak kütlece %2 oranında, üretici firma (Southern Clay Products) tarafından tabaka aralıkları artırılmış iki değişik montmorillonit seçilmiştir. Bu killerden Cloisite® 15A dimetil, dihidrojene tallov kuaterner amonyum iyonu ile, Cloisite® 30B ise metil, tallov, bis-2-hidroksietil, kuaterner amonyum iyonu ile modifiye edilmiştir. Cloisite® 30B yüzeyinde – OH grupları bulunmaktadır. Üretici firmadan alınan bilgiye göre Cloisite® 30B kili düşük, Cloisite® 15A ise yüksek yüzey hidrofobisiteye sahiptir. Elastomer olarak da karışımlarla kütlece % 5 oranında kullanılan etilen-glisidil metakrilat (E – GMA), Lotader® AX 8840 Arkema Kimyasalları'ndan temin edilmiştir. Nanokompozitler, vidaları aynı yönde dönen ve iç içe geçmiş çift vidalı (D = 16 mm, L = 384 mm) Thermoprism TSE 16 TC ekstruderde eriyik halde karıştırma yöntemiyle hazırlanmıştır. Besleme hızı 25 g/dak, vida dönüş hızı ise 250 devir/dak olarak sabit tutulmuştur. Sıcaklık profili, ekstruderin beslenmesinden malzemenin çıkışına kadar; 220 – 240 – 240 – 240 – 240 °C'dir. İşlem öncesinde poliamid-6, montmorillonit ve elastomerik malzeme vakum altında kurutulmuştur. Poliamid-6 ve elastomerler ekstruderin ana besleyicisinden verilirken, organik kil partikülleri

yan besleyiciden eş zamanlı olarak verilmiştir. Ekstrude edilmiş malzemeler tekrar kurutulduktan sonra enjeksiyonlu kalıplama cihazında (Microinjector, Daga Instruments) kalıplanmıştır. Eriyik sıcaklığı ve kalıp sıcaklığı sırasıyla 240 °C ve 30 °C'de sabit tutulmuştur. Enjeksiyonlu kalıplamadan sonra numuneler anında polietilen poşetlere konulmuş, vakumlu desikatörlerde saklanmıştır, testler için en az 24 saat beklenmiştir. İşlenen nanokompozitlerin X – Işını Kırınımı ve Taramalı Elektron Mikroskopisi yöntemleri ile morfolojileri incelenmiş, çekme ve darbe özellikleri ile dinamik mekanik özellikleri araştırılmıştır. X – ışıını kırınımı (XRD) örnekleri 40 kV ve 40 mA'de, CuK_α X-ışını kullanılarak RIGAKU D/MAX 2200/PC difraktometre ile elde edilmiştir. Kırınım grafikleri, (2θ) açısının 1° - 10° aralığında tarama hızı $1^\circ/\text{dak}$ ve adım aralığı 0.01° olacak şekilde değiştirilerek toplanmıştır. Malzemelerin geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM) ölçümleri için Philips CM200 cihazı kullanılmıştır. Örnekler elmas bıçak yardımı ile -100°C 'de 70 nm kalınlığında ve kalıplanma yönüne paralel şekilde kesilmiştir. Gerilme testleri bilgisayar kontrollü test cihazı ile (Lloyd 30 K), ASTM 638-M91a'ya uygun olarak yapılmıştır. Gerilme oranı 0.1 dak^{-1} ve çekme hızı da 8 mm/dak 'dır. Dinamik mekanik özellikler Perkin Elmer Pyris Diamond DMA cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler cihazın eğilme modunda, $1 \mu\text{m}$ salınım genliğinde ve 1 Hz frekansıda, ısıtma hızı 5°C/dak olacak şekilde -100°C ile 200°C sıcaklık aralığında yapılmıştır.

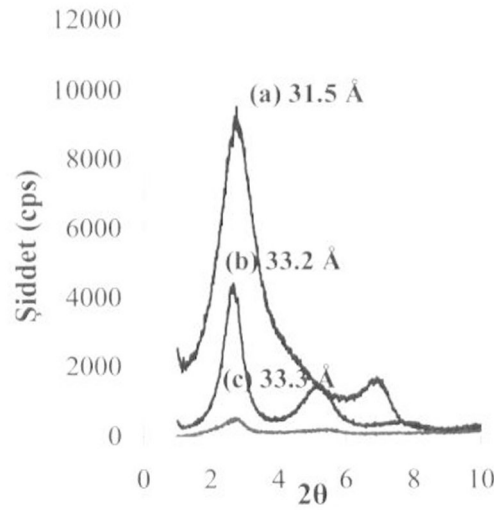
3. Sonuçlar Ve Değerlendirme

Şekil 1 Cloisite® 15A kili ile, Poliamid-6/Cloisite® 15A ve Poliamid-6/Cloisite® 15A/E – GMA nanokompozitleri için XRD grafiklerini göstermektedir. Şekilde görülen tabaka arası uzaklıklar Bragg Kanunu kullanılarak hesaplanmıştır. $2\theta=1$ - 10° aralığında poliamid – 6 karakteristik bir tepe noktası vermemiştir. Üretici firmadan alınan bilgiye göre, Cloisite® 15A yüksek hidrofobisiteye sahiptir ve tabaka aralığı artırıcı malzeme üzerinde polar gruplar yoktur. Şekilden de görülebileceği gibi, Cloisite® 15A kilinin tabakalar arası uzaklığı poliamid – 6 ve elastomer içeren nanokompozitlerde önemli bir değişme göstermemiştir. Poliamid – 6 göreceli olarak polar bir polimerdir ve montmorillonitin polar yüzeyiyle uyum içindedir [8]. Bu yüzden, Cloisite® 15A'nın poliamid – 6 ile çok uyumlu olmadığı söylenebilir [9].

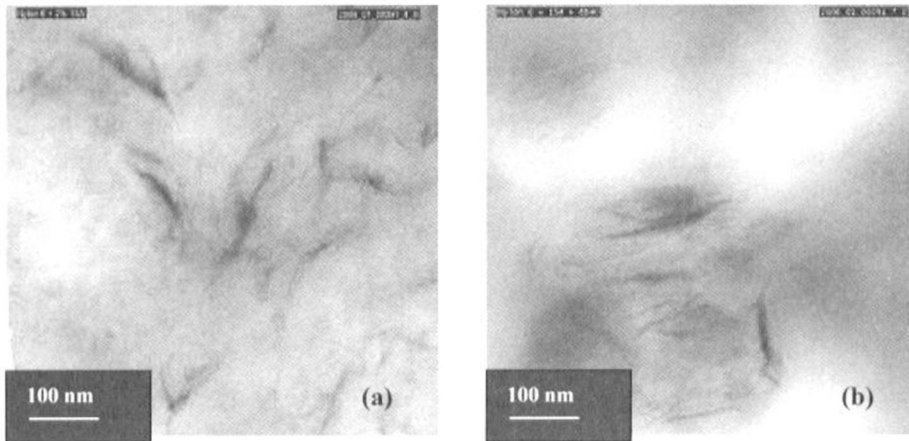
Poliamid – 6/Cloisite® 15A nanokompozitinin TEM mikrofrafı Şekil 2(a)'da görülmektedir. Mikrofrafiklerde görülen gri/beyaz alanlar polimer matrisi, koyu çizgiler tek tek kil tabakalarını ya da taktoid dediğimiz topaklaşmış yapıları göstermektedir. Şekil 2(a)'da görülen koyu çizgiler, kümelenmeye ve topaklaşmaya bağlı olarak yığın haline gelmiş silikat tabakalarını temsil etmektedir. Şekil 2(b) poliamid – 6/Cloisite® 15A/ E – GMA nanokompozitinin TEM mikrofrafı görülmektedir. Bu mikrofrafikte de kümelenmiş silikat tabakaları koyu çizgiler halinde gözlenmektedir. XRD analizinden Cloisite® 15A kilinin tabaka arası uzaklığının poliamid-6 ve elastomer içeren nanokompozitlerde

çok fazla değişmediği görülmüştür. TEM mikrografikleri bu sonucu desteklemektedir.

Şekil 3, Cloisite® 30B kili ile, Poliamid – 6/Cloisite® 30B ve Poliamid-6/Cloisite® 30B/E – GMA nanokompozitleri için XRD grafiklerini göstermektedir. Organokil tabaka aralığı sırasıyla poliamid-6 ve poliamid – 6/elastomer alaşımı ile karıştırıldığında 18.5 Å'dan 41.4 Å ve 45.9 Å'ya çıkmıştır. Artan tabaka aralığı poliamid – 6 ve elastomer zincirlerinin organokil galerileri içine girdiğini göstermektedir.



Şekil 1. (a) Cloisite® 15A (b) Poliamid – 6/Cloisite® 15A nanokompoziti (c) Poliamid – 6/Cloisite® 15A/E – GMA nanokompoziti için XRD grafikleri

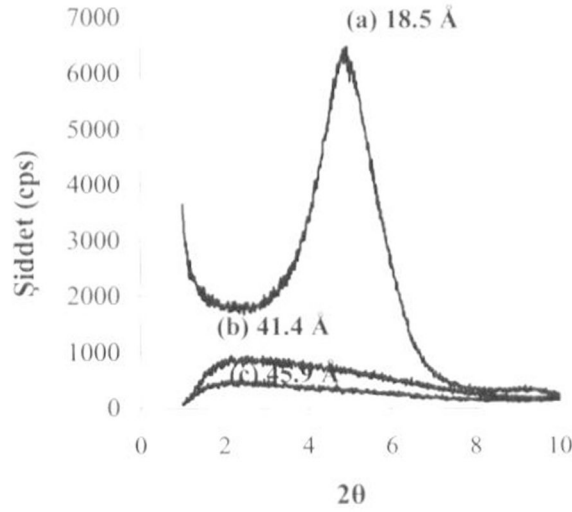


Şekil 2. (a) Poliamid – 6/Cloisite® 15A nanokompoziti (b) Poliamid – 6/Cloisite® 15A/E – GMA nanokompoziti için TEM mikrografikleri

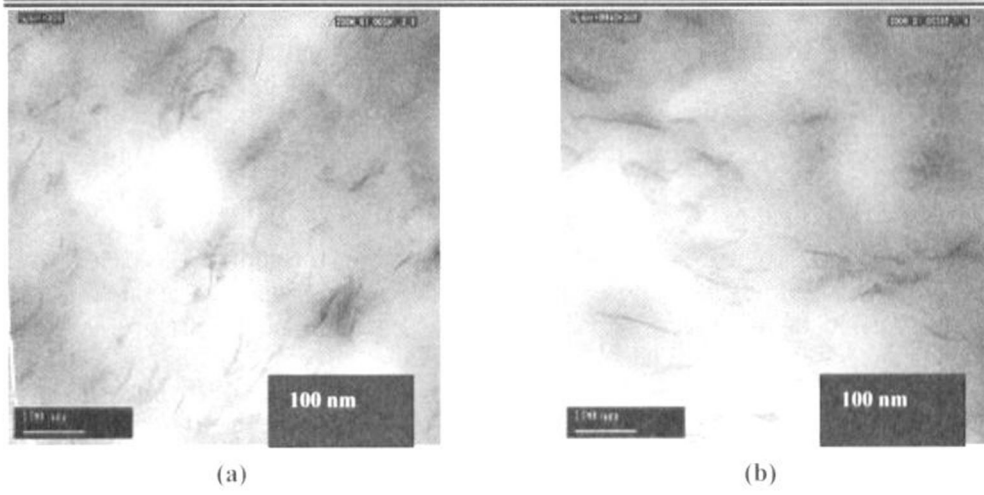
Bu nanokompozitlerin XRD grafikleri, kısmen yarı-açılmış, kısmen dağılmış nanokompozit üretildiğini doğrular şekilde yaygın bir yapı göstermiştir.

Şekil 4'de poliamid – 6/Cloisite® 30B nanokompozitinin ve poliamid – 6/Cloisite® 30B/E – GMA nanokompozitinin TEM mikrografikleri görülmektedir. Her iki mikrografikten de görülebileceği gibi kil tabakaları, poliamid – 6 içerisinde muntazam bir şekilde dağılmış ve delamine olmuştur.

Kil tipinin poliamid – 6/elastomer nanokompozitlerinin çekme dayanımına etkisi Şekil 5'de görülmektedir. Şekilden de anlaşılabileceği gibi Cloisite® 30B organokili varlığında, dolgunsuz poliamid – 6'nın çekme dayanımı küçük bir artış göstermiştir.

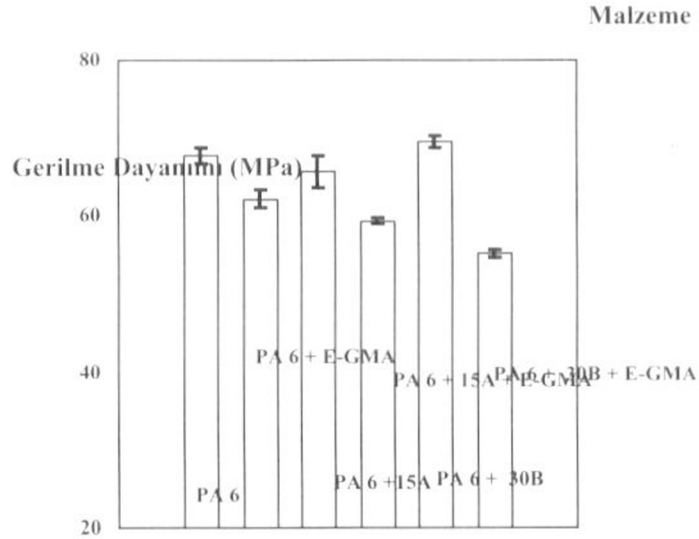


Şekil 3. (a) Cloisite® 30B (b) Poliamid – 6/Cloisite® 30B nanokompoziti (c) Poliamid – 6/Cloisite® 30B/E – GMA nanokompoziti için XRD grafikleri



Şekil 4. (a) Poliamid – 6/Cloisite® 30B nanokompoziti (b) Poliamid – 6/Cloisite® 30B/E – GMA nanokompoziti için TEM mikrografikleri

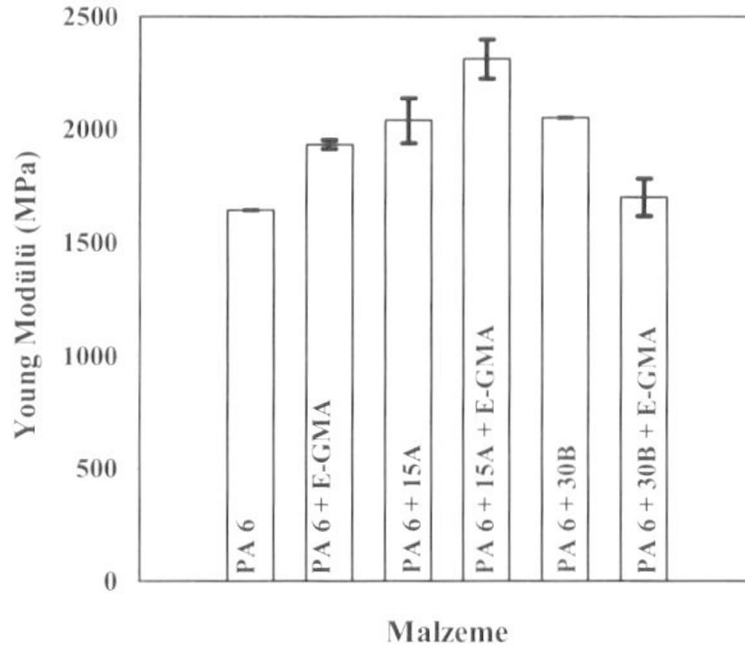
Bu kil kullanılarak yapılan nanokompozitlerin XRD ve TEM analizi sonuçları, polimerin kil tabakaları arasına girerek tabaka aralığını artırdığını göstermişti. Tabaka aralığındaki bu artış, polimer matris ile dolgu malzemesi arasındaki temas yüzeyini artırmakta, bu da mekanik özelliklerde artmaya sebep olmaktadır.



Şekil 5. Kil tipinin poliamid – 6/elastomer nanokompozitlerinin gerilme dayanımına etkisi

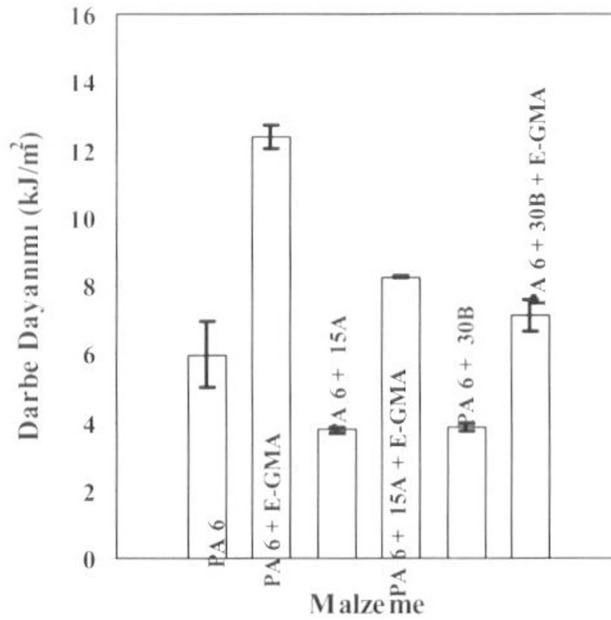
Kilde bulunan tabaka aralığını artırıcı organik malzemeler, tabakalar arası etkileşimi azaltmakta ve güçlü polar etkileşimlerle kil ile poliamid zincirleri arasındaki uyumu teşvik etmektedir. Bu sebeple mekanik özellikler kilin yüzey modifikasyonuna oldukça bağlıdır. Cloisite® 15A kilinin yüzey hidrofobisitesi Cloisite® 30B'den daha yüksektir. Elastomerik malzeme varlığında, kilsiz ve killi numunelerin gerilme dayanımlarında dolgunuz poliamid – 6'ya göre düşüş gözlenmiştir. Üretici firmadan alınan bilgilere göre, elastomer 12 MPa'lık bir gerilme dayanımına sahiptir. Dayanımlardaki bu düşüş, poliamid-6'nın kendisinden daha düşük gerilme kuvvetine sahip bir malzemeyle karıştırılmasından kaynaklanan seyreltme etkisine bağlanabilir. Hem kil hem de elastomer içeren nanokompozitlerde ise elastomer etkisi kil etkisinden daha baskın olarak görülmüş ve gerilme dayanımları düşmüştür.

Kil ve/veya elastomer içeren malzemelerin Young Modülü değerleri Şekil 6'da görülmektedir. Deneysel sonuçlar E – GMA elastomeri varlığında poliamid-6'nın Young Modülü'nün arttığını göstermiştir. Bu artış, poliamid – 6 ve GMA arasında gerçekleşmesi muhtemel zincir uzaması ve dallanma reaksiyonlarına bağlanabilir [6].



Şekil 6. Kil tipinin poliamid – 6/elastomer nanokompozitlerinin Young Modülü'ne etkisi

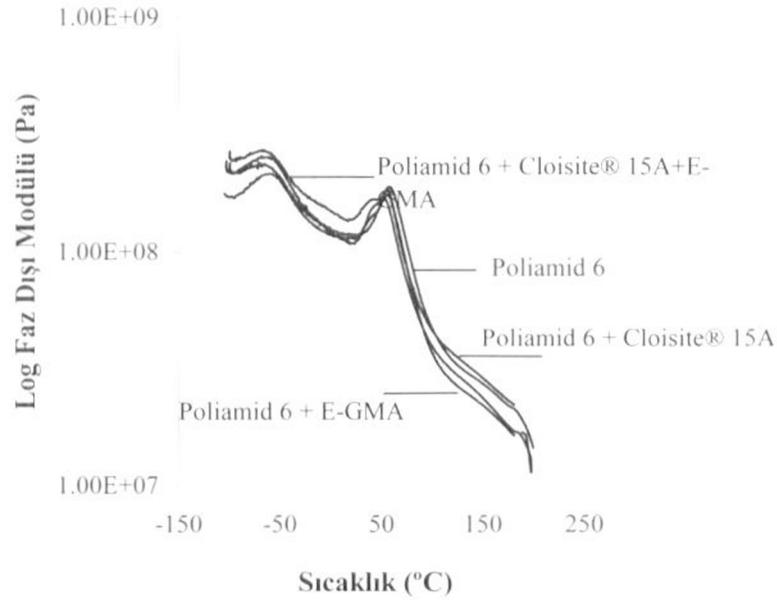
Kilin yüksek en – boy oranına sahip olmasından kaynaklanan polimer matrisi ve dolgu malzemesi arasındaki yüksek temas nedeniyle, kil içeren nanokompozitlerin modüllerinde artış gözlenmiştir. Bu artış aynı zamanda, kil yüzeyleriyle temas halinde olan polimer zincirleri hareketlerinin sınırlandırılmasından dolayı da olabilir. Cloisite® 15A içeren üçlü nanokompozitlerde, Young Modülü değeri elastomerik malzeme varlığında artmıştır. Bu artış, daha önce de belirtildiği gibi elastomerik malzeme ile poliamid – 6 arasındaki etkileşimlere bağlanabilir. Cloisite® 30B içeren üçlü nanokompozitlerde ise bu durumun tam tersi gözlenmektedir. Polimer kil nanokompozitlerinin özellikleri kilin yapısı ile önemli ölçüde değişebilmektedir. Hotta ve Paul [10], maleik anhidrit aşılınmış polietilen ile ürettikleri nanokompozit malzemelerin özelliklerini incelemişler, iki alkil zincirli organik değiştirici kullanılarak hazırlanmış kilden üretilen nanokompozitlerin özelliklerinin tek alkil zincirli organik değiştirici kullanılarak hazırlanmış kil ile üretilmiş nanokompozitlerden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Üçlü nanokompozitlerde organokil yüzey hidrofobisitesi arttıkça gerilme dayanımı ve Young Modülü'nün arttığı görülmektedir. Kil tipinin poliamid – 6/elastomer nanokompozitlerinin darbe dayanımına etkisi Şekil 7'de görülmektedir. Elastomerik malzeme eklenmesiyle darbe dayanımının arttığı, sadece kil varlığında da düştüğü gözlenmiştir. Bu sebeple, ikili nanokompozitlere elastomerik malzeme katılarak darbe dayanımının artırılması istenmiştir.



Şekil 7. Poliamid – 6/elastomer nanokompozitlerinin darbe dayanımına kil tipinin etkisi

Gerilme dayanımı değerlerinde de görüldüğü gibi Cloisite® 15A içeren üçlü sistemin darbe direnci Cloisite® 30B içeren sistemden daha yüksektir.

Şekil 8, poliamid – 6/Cloisite® 15A nanokompozitlerinin faz dışı modülü değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimini göstermektedir. Grafikte de görülebileceği gibi, dolgunsuz poliamid – 6, 62 °C ve – 58 °C’de olmak üzere, α ve β gevşeme pikleri olarak değerlendirebileceğimiz 2 adet tepe noktası vermiştir [11]. Tüm nanokompozitler, elastik bölgede, poliamid – 6’ya oranla daha yüksek faz dışı modülü değerleri göstermişlerdir. Özellikle camsı geçiş sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda, faz dışı modülü değerlerine bakıldığında hem Cloisite® 15A ve etilen/glisidil metakrilat (E – GMA) içeren numunede, hem elastomer hem de organokilin sinerjistik etkileri görülebilir. Camsı bölgede, hem kil hem de elastomer poliamidden daha düşük faz dışı modülü değeri vermelerine rağmen, ikisi bir arada kullanıldığında modülde artış gözlenmiştir. Elastik bölgede ise davranışlar değişmektedir. Sadece kil içeren nanokompozit en yüksek faz içi modülü değerini göstermektedir. Elastik bölgede, polimer matrisinin modülü çok düşük olduğundan, dolgu malzemesi modülünün de sıcaklıkla çok değişmediğinden, modül göreceli olarak artmaktadır.



Şekil 8. Poliamid – 6/Cloisite® 15A nanokompozitlerinin faz dışı modülü değerleri

4. Referanslar

- [1] Huang X.; Lewis S.; Brittain W. J.; Vaia R. A. *Macromolecules* 2000, 33, 2000
- [2] Vaia, R. A.; Jandt, K. D.; Kramer, E. J.; Giannelis, E. P. *Macromolecules* 1995, 28, 8080
- [3] Balazs A. C.; Singh C.; Zhulina E. *Macromolecules* 1998, 31, 8370
- [4] Kojima Y.; Usuki A.; Kawasumi M.; Okada A.; Fukushima Y.; Kurauchi T.; Kamigaito O. *J Mater Res* 1993, 1185
- [5] Usuki A.; Koiwai A.; Kojima Y.; Kawasumi M.; Okada A.; Kurauchi T.; Kamigaito O. *J Appl Polym Sci* 1995, 55, 119
- [6] Khatua B. B.; Lee D. J.; Kim H. Y.; Kim J. K. *Macromolecules*, 2004, 37, 2454
- [7] Tedesco A.; Krey P. F.; Barbosa R. V.; Mauler R. S. *Polymer International*, 2001, 51, 105
- [8] Fornes T. D.; Yoona P. J.; Hunterb D. L.; Keskkula H.; Paul D. R. *Polymer*, 2002, 43, 5915
- [9] Dennis H. R.; Hunter D. L.; Chang D.; Kim S.; White J. L.; Paul J. W.; Paul D. R. *Polymer*, 2001, 42, 9513
- [10] Hotta S.; Paul D. R. *Polymer*, 2004, 45, 7639
- [11] Liu X.; Wu Q.; Berglund L. A.; Fan J.; Qi Z. *Polymer*, 2001, 42, 8235

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

LASTİK TAKVİYE MALZEMELERİ ve LASTİK KARIŞIMI ARASINDAKİ YAPIŞMA MEKANİZMALARI

ADHESION MECHANISM AMONG TYRE REINFORCING MATERIALS AND RUBBER COMPOUNDS

Ayşe AYTAÇ¹, Berrin YILMAZ², Veli DENİZ¹

¹ Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 41 040 KOCAELİ.

² KORDSA End. İplik ve Kord Bezi San. ve Tic. A.Ş., KOCAELİ.

aaytac@kou.edu.tr

Özet

Lastik; destek malzemeleri ve ana bileşeni kauçuk olan karışımın oluşturduğu kompozit bir malzemedir. Lastik içinde kullanılan başlıca destek malzemeleri tekstil kordlar, çelik kord ve çelik tellerdir. Eniyi lastik dayanımı için, lastik karışımı ve destek malzemesinin birbirlerine iyi yapışması gerekmektedir. Yapışma mekanizması kullanılan lastik destek malzemesi tipine göre değişiklik göstermektedir. Lastik karışımlarının kord bezi ile yapışması için Rezorsinol-Formaldehit-Lateks (RFL) karışımı, çelik kordlar ile yapışması için ise pirinç veya bakır kaplama kullanılmaktadır.

Bu çalışmada lastik destek malzemelerinden çelik kord ve kord bezinin lastik karışımına yapışma mekanizmaları incelenmiş, süreç koşullarının yapışmaya etkileri Taguchi deney tasarımı yöntemi ile çözümlenmiştir. Yapışmaya etki eden çelik kord üretim etkenleri; kaplama miktarı, yağ miktarı ve depolama süresi olarak seçilmiştir. Herbir etkenin iki farklı seviyesi ele alınarak değerlendirilmiştir. Kord bezi üretimi için ise kurutma fırını, yüksek fırın sıcaklıkları ve bu fırınlardaki kalış süreleri seçilmiş ve herbir etken üç farklı düzeyde incelenmiştir.

Abstract

Tyre is composite material consist of reinforcing materials and rubber compounds. The reinforcing materials used are mainly textile cords, steel cords and steel bead wire. An adequate adhesion among the reinforcing materials and compounds are necessary for better tire performance. Adhesion mechanisms are

very dependent to the types of reinforcing materials. RFL (resoreinol formaldehyde latex) adhesion solution is used for the adhesion between rubber compound-cord fabrics. Brass coating of steel cord and bronze or copper coating of bead wire are necessary for the compound-steel adhesion.

In this study, adhesion mechanisms among steel cord, cord fabric and rubber compounds, and process parameters affecting adhesion levels were investigated by Taguchi design of experiment. The process parameters selected are amount of coating, amount of oil and waiting time after production for steel cord and temperatures of drying oven and hot oven and remaining times in the ovens for textile cord.

1.Giriş

Lastik, ana bileşeni kauçuk olan ve yardımcı kimyasallardan hazırlanmış karışım içerisinde destek (takviye) malzemelerinin belirlenmiş pozisyonlarda yer aldığı kompozit bir sistemdir. Lastik üretiminde kullanılan başlıca destek malzemeleri, tekstil kordlar, çelik kordlar ve çelik tellerdir. Tekstil kordlar lastikte karkas ve darbe katında, çelik kord karkas ve kuşakta çelik tel ise çemberde (damak) kullanılır. En iyi lastik dayanımı için, lastik karışımı ve destek malzemesinin iyi yapışması gerekmektedir [1].

Kord Bezleri, havalı lastiklerde destek amacıyla kullanılan temel tekstil malzemelerdir. Kord bezi, birbirine paralel çözümlerden ve çözümleri birbirine bağlayan seyrek atkılardan oluşur. Araç lastikleri için üretilen kord bezlerinde genellikle naylon 6, naylon 66, rayon, poliester ve aramid tipi tekstil kordlar çözümlü olarak kullanılmaktadır. Kord bezi üretimi; büküm, dokuma ve işleme (terbiye) süreçlerini içerir. Büküm; lifleri birbirine yaklaştırarak ipliğin daha sıkı hale gelmesini sağlar. Böylece lifler birbirine daha sıkı tutunduklarından ipliğin dayanımı artar [2]. Her iplik tipi için enyüksek dayanım değerini veren bir enuygun büküm seviyesi vardır. İşleme; kord bezinin ısı ve mekanik davranışlarını son üründe standartlaştırmak ve lastiğe yapışmasını sağlayacak yapıştırıcı kimyasalların yüklenmesinin yapıldığı en son ve en önemli aşamadır.

Kord bezi lastik yapışması üzerine akademik ve endüstriyel alanda birçok çalışma yapılmıştır. Bunlardan birinde Naylon 66 lastik kord bezinin doğal kauçuk esaslı karışıma ve doğal kauçuk - SBR karışımlarına yapışması yüksek pişirme sıcaklığında incelenmiştir [3]. Diğer bir çalışmada ise destek malzemelerinin lastiğe yapışmasını sağlamak amacıyla iki farklı yapışma sistemi uygulanmıştır [4]. Yapışma, iki farklı yüzeyin ara yüzey kuvvetleri ile bir arada tutulması veya birleştirilmesidir. Bu ara yüzey kuvvetleri, kimyasal bağlar veya mekanik kenetlenmeden meydana gelir. Farklı iki maddeyi birbirine bağlamak için her iki maddeye de bağlanabilecek üçüncü bir bağlayıcı gerekmektedir. Kord bezinin kauçuğa yapışmasını sağlamak için genelde RFL (resorsinol formaldehit lateks) yapıştırıcı çözeltisi kullanılmaktadır. RFL bileşimi, kullanılan iplik ve lastikteki

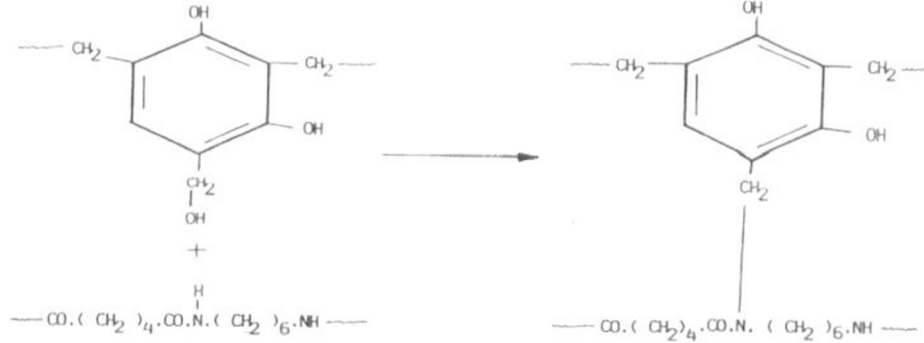
kauçuk tipine göre farklılık göstermektedir. RFL çözeltisinin mekanik özellikleri ve RFL bileşiminin yapışma değerine etkisi incelenmiştir [5].

Destek malzemesi olarak çelik kord kullanıldığında ise üretim aşamaları; mekanik temizleme, kuru çekme, ısıtıl işlem (patentleme), orta çekme, pirinç kaplama, ıslak çekme ve büküm olarak sıralanmaktadır. Çelik teller öncelikle üretimden kaynaklanan kirliliklerin temizlenmesi amacıyla mekanik temizleme işleminden geçirilir. Mekanik temizlemeden sonra, kalın tele kimyasal temizleme yapılır. Burada tel bir dizi asit banyosundan geçirilerek telin üzerinde bulunan oksit tabakası alınır. Temizleme işleminden sonra çelik tele bir dizi kuru çekme işlemi uygulanarak çap küçültülmesi yapılır. Kuru çekmeden sonra tele ısıtıl işlem uygulanır. Bu süreçte 950 – 1000 OC'daki fırınlardan geçirilerek soğutulur. Isıl işleminden sonra tel, tekrar kimyasal temizleme işlemi ile başlayan bir dizi süreçten geçer ve daha sonra tel pirinç ile kaplanır. Pirinç ile kaplanan tele yaş çekme işlemi uygulanarak tel istenilen çapa getirilir. Buradan kord makinelerine gelen tellere büküm veya örme işlemi uygulanır. Topuk teli üretimi için ıslak çekme aşamasına kadar olan kısım geçerlidir. Topuk teline pirinç, bronz veya sadece bakır kaplama uygulanabilir. Bu süreçte bükme işlemi yoktur.

Metal lastik karışımı bağlanmasını açıklayan kuramlar; ebonit bağlanma, pirinç bağlanma, kimyasal, alternatif bağ sistemleri ve kendiliğinden bağlanan lastik sistemler olarak sıralanabilir. Bunlardan pirince bağlanmanın araç lastiklerinden başka kullanımı yoktur. Pirince bağlanma yapışma iyileştiricilerin kullanıldığı ve kullanılmadığı durum olarak iki farklı koşulda gerçekleştirilebilir [6].

Pirinç kaplama işlemi galvanik bir süreçtir. Bu süreçte ilk önce bakır kaplama daha sonra da çinko kaplama işlemi uygulanır. Bu iki metal uygun bir sıcaklıkta ısıtıl yayılma ile (difüzyon) birbirinin içine girer. Pirinç alaşımının kalınlığı ve bileşimi çok önemlidir ve sürekli kontrol edilmelidir. Çelik kord üretiminde en kritik süreç pirinç kaplama işlemidir. Çünkü çelik kord lastik yapısında kullanıldığında, onun kalitesini tespit eden basamaktır. Pirinç kaplama lastik ile çelik arasındaki bağlanmayı sağlar. Yeterli yüzey polaritesi olmadığından doğal kauçuğun doğrudan çeliğe bağlanması mümkün değildir. Bununla birlikte pişirme sırasında kordun yüzeyindeki pirinç kaplama üzerinde CuxS ara filmi oluşumu ile doğal kauçukla arasında güçlü bir bağ oluşturur. Burada oluşan bağ kimyasal değil fiziksel bir etkileşimle oluşmaktadır (6).

Kord ve lastik karışımının yapışması için ise hem korda, hem de karışıma bağlanabilecek bir yapıştırıcı olan RFL çözeltisi kullanılmaktadır. Bu çözeltinin rezorsinol formaldehit kısmı kord ile, lateks kısmı ise lastik kısmı ile bağlantıyı sağlamaktadır. Naylon 66 ve RFL etkileşiminde, yapışmayı büyük oranda reçine bileşenlerinin metoksi grupları ile naylon 66' nın amid grupları arasındaki kimyasal bağ sağlamaktadır. Aşağıda Şekil 1'de RFL-Naylon 66 yapışma mekanizması verilmiştir.



Şekil 1. RFL – Nylon 66 yapışma mekanizması (7)

Bu çalışmada lastik destek malzemelerinden çelik kord ve kord bezinin yapışma mekanizmaları çeşitli uygulamalarla incelenmiştir. Yapışmaya etki eden çelik kord üretim değişkenleri kaplama miktarı, yağ miktarı ve bekleme süresi olarak seçilmiştir. Değişkenlerin yapışmaya etkisi her bir değişkenin iki farklı seviyesi ele alınarak değerlendirilmiştir[8]. Kord bezi üretim değişkenleri seçilirken de yapışma koşullarının ve yapışmanın en iyilenmesi amaçlanmıştır[7].

2. Deneysel

Lastik destek malzemelerinden çelik kord ile ilgili yapılan uygulama Çelikord A.Ş. İzmit fabrikasında gerçekleştirilmiştir. Kord bezi ile ilgili olan uygulama ise KORDSA A.Ş. İzmit fabrikasında gerçekleştirilmiştir. Çelikord lastik içinde kullanılan kord teli üretirken, KORDSA yine lastik içinde kullanılan kord bezini destek malzemesini üretmektedir.

Çelikord fabrikasında üretilen kordun lastik yapımında kullanılan karışıma iyi yapışmaması problemi ele alınarak, bu problemin Taguchi deney tasarımı yöntemi ile incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için, kordun yapışmasına etki eden 3 tane etkenin iki seviyesi incelenmiştir. Seçilen etkenler, pirinç kaplı telin %Cu oranı, telin üzerindeki yağ miktarı ve kordun bekleme(depolama) süresidir. Tablo 1'de bu etkenlere ait incelenecek seviyeler görülmektedir.

Tablo 1. Çelik Kord deneyleri için kullanılan etkenler ve seviyeleri

ETKENLER	SEVİYE 1	SEVİYE 2
% Cu	% 67	% 70
Yağ Miktarı	50 (mg/kg)	10 (mg/kg)
Bekleme Süresi	2 (gün)	1 (gün)

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ

17-19 Kasım 2006 - İZMİR

Çelik kord ile ilgili yapılan çalışmada L_8 dikey (ortogonal) dizisi kullanılmıştır. Kullanılacak dikey dizi etken grubunun toplam serbestlik derecesine göre seçilir. Etkenlerin serbestlik derecesi; etkenlerin seviye sayısının bir eksigidir. Burada her etkenin seviye sayısı iki olduğundan, her etkenin serbestlik derecesi bir olarak bulunur. Etken grubunun toplam serbestlik derecesi her bir etkenin serbestlik derecesi toplamına eşit olduğundan; toplam serbestlik derecesi üç olarak bulunur. Bu durumda iki seviyeli üç etken için, en az dört deney gerektiren L_4 dikey dizisi kullanılabilir. Bu deneyde sonuçların daha net gözlemlenmesi için L_8 dikey dizisi kullanılmış ve her bir deney düzeni on kez tekrar edilmiştir.

Tablo.2 L_8 Dikey dizi

Deney	ETKENLER		
	1	2	3
1	1	1	1
2	1	1	2
3	1	2	1
4	1	2	2
5	2	2	2
6	2	1	1
7	2	2	1
8	2	1	2

Tablo.3 L_8 dizisi (kodlanmış)

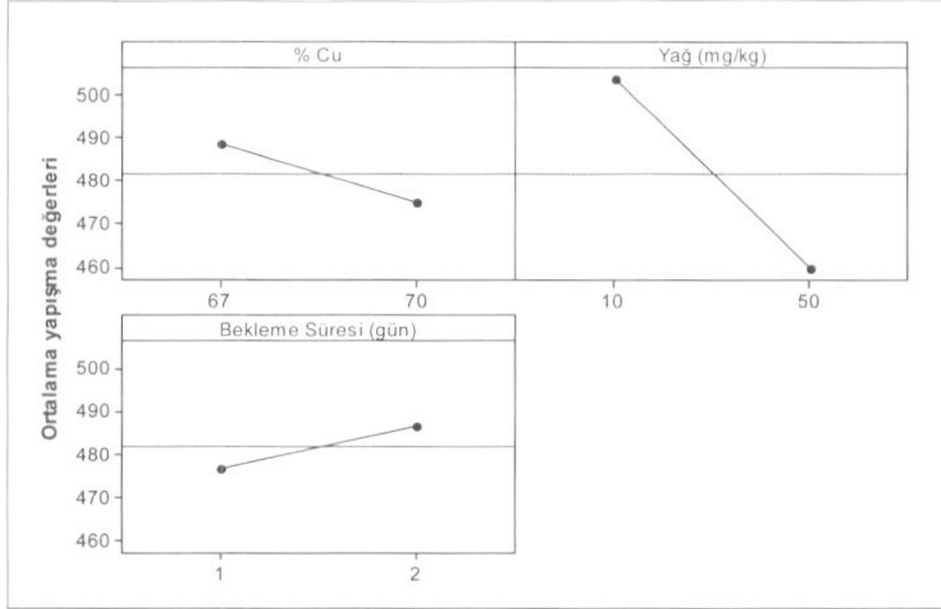
Deney	% Cu	Yağ (mg/kg)	Bekleme Süresi (Gün)
1	67	50	2
2	67	50	1
3	67	10	2
4	67	10	1
5	70	10	1
6	70	50	2
7	70	10	2
8	70	50	1

Tablo 4. Deneyde elde edilen yapışma değeri sonuçları

Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8
1	462	461	448	512	486	456	471	458
2	487	402	481	459	460	416	503	441
3	456	451	501	451	503	439	530	438
4	531	490	531	528	459	448	528	444
5	493	416	537	534	487	440	524	397
6	487	487	487	524	526	460	481	480
7	476	447	532	489	490	439	490	511
8	460	480	507	487	491	443	526	446
9	493	476	528	531	463	450	529	490
10	481	464	533	532	530	446	526	447
Ortalama	483	457	509	505	490	444	511	455

Tablo 2’de üç etken için iki seviyeli kodlanmamış bir şekilde L_8 dikey dizisi verilmiştir. Tablo 3’de ise yapılacak uygulamayı içeren kodlanmış L_8 dikey dizisi görülmektedir. Tablo 3’de belirtilen düzende ve 8 farklı özellikte çelik kord

üretilmiş ve her bir deney sistemi 10 kez tekrar edilmiştir. Daha sonrada üretilen kordların lastik karışımına yapışmaları test edilmiştir. Elde edilen yapışma değerleri, Tablo.4'de verilmiştir. Tablo 4'de verilen deneysel sonuçların çözümlenmesinde Minitab Release 14.2 programı kullanılmıştır. Bu program değişken etkilerinin grafiksel gösterim yöntemi olarak da kullanılmaktadır.



Şekil 2. Değişkenlerin farklı düzeylerinde ortalama yapışma değerleri

Taguchi deney tasarımı yönteminde yapılan analizler; seçilen kalite karakteristiğinin en büyük en iyi, en küçük en iyi ve istenilen değer en iyi şeklinde analizi yapılmaktadır. Bu çalışmada nitelik özelliği (kalite karakteristiği) olarak yapışma seçilmiş ve yapışmanın en yüksek (maksimum) yapılması hedeflenmiştir. Bu nedenle çözümlmeler en büyük en iyi fonksiyonu ile yapılmıştır. Şekil 2'de deney sonuçlarının çözümleme sonucu görülmektedir. Bu durumda, yapışmaya en fazla yağ miktarı etki etmektedir. %Cu ve yağ etkeninin birinci seviyesinde, bekleme süresi etkeninin de ikinci seviyesinde çalışıldığı zaman en yüksek (maksimum) yapışma değerinin elde edilebileceği görülmektedir.

Kord bezi üretim sürecindeki değişkenlerin yapışma değerine etkileri yine Taguchi deney tasarımı yöntemi ile incelenmiştir. Deneysel çalışma Kordsa firmasının Teknoloji Geliştirme Merkezi Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Destek malzemesi (kord bezi) olarak Naylon 6,6 kullanılmıştır.

Kord-lastik yapışmasının eniyilenmesi amacıyla, kord bezine resorsinol formaldehit lateks (RFL) çözeltisinin yüklendiği iyileştirme sürecine ait değişkenler belirlenmiştir. Bu süreçteki etkenler; kurutma ve yüksek fırın

I. POLİMERİK KOMPOZİTLER SEMPOZYUMU VE SERGİSİ
17-19 Kasım 2006 - İZMİR

sıcaklıkları ile bu fırınlarda bekleme süreleridir. Bu değişkenlerin düşük, orta ve yüksek olmak üzere 3 farklı düzeyde kord-lastik yapışması üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tablo 5’de değişkenler ve düzeyleri verilmiştir. Bütün birleşimlerin denendiği tam etkense (faktoriyel) deney tasarımı yöntemine göre ancak 81 deney yapılarak elde edilebilecek sonuçlara, Taguchi yönteminde uygun dikey dizi seçimi ile 9 deney yapılarak ulaşılmaktadır.

Tablo 5. Kord bezi deneyleri için kullanılan değişkenler ve düzeyleri

<i>Etkenler</i>	<i>1. Seviye</i>	<i>2. Seviye</i>	<i>3. Seviye</i>
<i>Kurutma fırını sıcaklığı (°C)</i>	<i>100</i>	<i>140</i>	<i>180</i>
<i>Kurutma fırınında kalış süresi (sn)</i>	<i>30</i>	<i>90</i>	<i>180</i>
<i>Yüksek fırın sıcaklığı (°C)</i>	<i>190</i>	<i>225</i>	<i>245</i>
<i>Yüksek fırında kalış süresi (sn)</i>	<i>30</i>	<i>90</i>	<i>180</i>

Bu çalışmada toplam serbestlik derecesi 8 olduğundan en az L8 ve daha büyük dikey dizi seçimi yapılmalıdır. Çalışmada etkenler, düzeyleri, bütçe ve kaynaklar da göz önünde bulundurularak L9 ile çalışılmasına karar verilmiştir. Aşağıdaki Tablo 6’da L9 dikey dizisi deneysel çalışmaya göre kodlanmış dikey dizi gösterilmiştir.

Tablo 6. L9 Dikey dizisi

DENEY NO	DEĞİŞKENLER			
	A	B	C	D
1	100	30	190	30
2	100	90	225	90
3	100	180	245	180
4	140	30	225	180
5	140	90	245	30
6	140	180	190	90
7	180	30	245	90
8	180	90	225	180
9	180	180	190	30

Tablo 6’da görülen her bir satır bir deney takımını(seti) temsil etmektedir. L9 dikey dizisinde bir takım için toplam 9 çalışma mevcuttur. Deneyin gürültü değişkenlerine, ortam koşullarına ve çalışanlardan kaynaklanan farklılıklara karşı

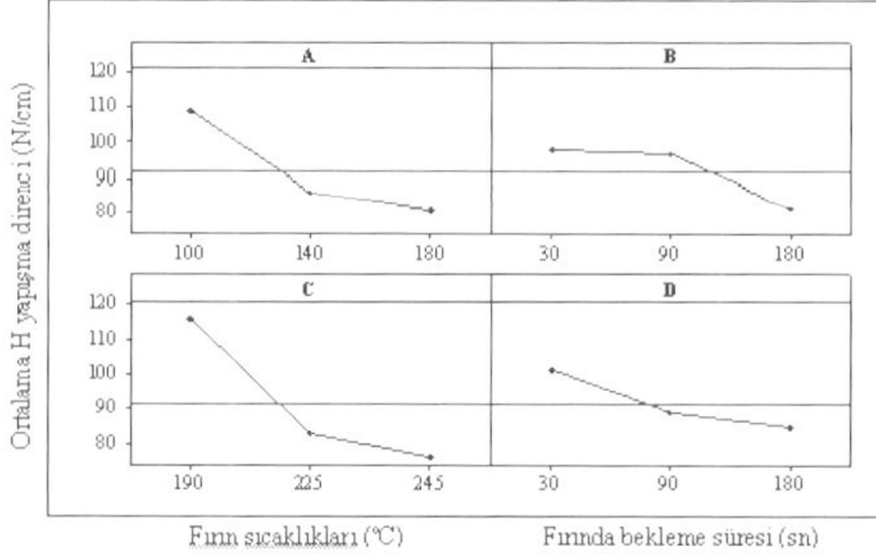
bağımlılığını azaltmak için 6 kez tekrar edilmiştir ve toplam 54 deney yapılmıştır. Deney sonuçlarının güvenilirliği açısından çalışmaların tekrarları ve sıraları rastlantısal olarak seçilmiştir.

Uygun dikey dizi seçimi yapıldıktan sonra her bir sistem için iyileştirme işlemi yapılmıştır. Bu işlemde sonra her bir kordun H yapışma testi yapıp elde edilen deney sonuçları Tablo 7’de gösterilmiştir. H yapışma testi ASTM D 4776–96 standartlarında lastik kordu yapışmaları için kullanılan klasik yöntemdir. Bu yapışma testinde amaç banyo edilmiş kordlar ile lastik karışımı arasındaki yapıştırıcı bağın durumunu kontrol etmektir.

Tablo 7. H yapışma değerleri

Tekrar	Deney No								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	145,0	89,7	79,2	71,6	88,8	118,1	65,9	97,6	74,0
II	165,2	117,4	89,8	98,6	114,3	106,7	58,8	118,8	75,7
III	157,9	98,9	67,5	81,8	95,6	127,6	67,6	132,5	79,1
IV	159,4	87,6	79,4	68,6	87,4	106,1	90,0	71,4	69,2
V	145,0	145,0	64,4	66,5	58,2	59,2	63,8	123,6	57,2
VI	118,9	73,2	71,9	68,9	64,0	60,2	63,4	71,0	67,9

Yapışma ne kadar iyi olursa lastik başarımı (performansı) o kadar iyi olacağından nitelik(kalite) özelliği “en büyük en iyi” şeklinde olacaktır. Deney sonuçlarının çözümlenmesinde yine Minitab Release 14.2 programı kullanılmıştır. Bu yöntemde göre değişkenler 1., 2. ve 3. düzeydeki deney sonuçlarının ortalamaları (ortalama başarı ölçütleri) bulunur. Tüm ortalama değerleri kapsayan yatay bir çizgi çizilir. Her değişkene ait düzeyin ortalamaları grafikte işaretlenir ve bu noktalar birleştirilir. Şekil 3’de yapışma değerlerinin çözümleme sonuçları verilmiştir.



Şekil 3. H yapışma iyileştirme süreci değişkenlerinin farklı düzeylerindeki ortalama değerleri

Şekil 3’de görüldüğü gibi H yapışma değerine en fazla etkisi olan değişkenlerin kurutma fırını ve yüksek fırın sıcaklıkları olduğu görülmüştür. Tüm değişkenlerin düşük düzeylerinde, eniyi H yapışma değerleri elde edilmektedir. Fırın sıcaklıkları ve kordun fırın içinde bekleme süresi arttıkça H yapışma değeri de düşmektedir.

3. Sonuçlar

Bu çalışmada Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak, lastik destek malzemelerinden çelik kord ve kord bezinin yapışma mekanizmaları incelenmiştir. Böylece, hem çelik kord-lastik, hem de kord-lastik yapışmasının eniyilemesi yapılmıştır.

Çelik kord-lastik yapışması için sonuçlar üzerinde en etkili değişkenin çelik kordun bitirme (finishing) yağı miktarı olduğu bulunmuştur. %Cu ve yağ değişkeninin birinci seviyesinde, bekleme süresi değişkeninin de ikinci seviyesinde çalışıldığı zaman enbüyük(maksimum) yapışma değerinin elde edilebileceği tespit edilmiştir.

Kord-lastik yapışması 4 değişkenli ve 3 düzeyli bir tasarım sistemi için tam değişkenli tasarımda 81 deney sayısı ile incelenebilirken, Taguchi yöntemi yardımıyla daha az sayıda deney yapılarak incelenebilmektedir. Uygun dikey dizi seçilerek yapılması gereken deney sayısı Taguchi yöntemi ile dokuza indirilmiştir.

Böylelikle, diğer birçok deney tasarımı yöntemine göre zaman ve maliyet tasarrufu sağlandığı görülmüştür.

Deneyler sonucunda, kord-lastik yapışma değerine en fazla etkisi olan değişkenlerin fırın sıcaklıkları olduğu anlaşılmıştır. Tüm değişkenlerin yüksek düzeylerine çıkıldığında kord-lastik yapışma değerinin oldukça azaldığı görülmüştür. Çalışmanın sonucunda, yapışmanın eniyilemesi amacıyla, kurutma fırını sıcaklığı ve fırında bekleme sürelerinin düşük düzeyleri ile yüksek fırın sıcaklığının orta düzeyi, iyileştirme süreci değişkenlerinin enuygun düzeyleri olarak belirlenmiştir.

4. Kaynaklar

1. BHAKUNI, R., S., RYE, G., W., DOMCHICK, S., J., Adhesive and Processing Concepts for Tire Reinforcing Materials. ASTM Symposium on Tire Reinforcement and Tire Performanse, October 23–25, Akron, Ohio, 1978.
2. Moncrieff, R.W., Man-Made Fibres, The Whitefriars pres Ltd., England, 1975.
3. İYENGAR, R., HOFFMAN, E., B., Nylon 6,6 Adhesion to Natural Rubber. Rubber Word, April, 1993.
4. MITCHELL, B., Tyre Cord Adhesion. Journal of the IRI. August, Birmingham, 1971.
5. RIJPKEMA, B., WEENING, W.,E., The Mechanical Properties of RFL Adhesives and Influence on Cord in Rubber Composites. Rubber World, 26-31, 1994.
6. CROWTHER, B.G., Rubber to Metal Bonding, RAPRA (Review Reports), 1996.
7. ÇETİN, Z., Süreç Koşullarının Kord-Lastik Yapışma Değerine Etkilerinin Taguchi Yöntemi İle İncelenmesi, Kocaeli Üni. Fen Bilimleri Ens., Yüksek Lisans Tezi, 2005.
8. DURMAZ, S., Çelik kord üretiminde süreç koşullarının çelik kord-lastik yapışmasına etkisi, KOU Kimya Müh. Bitirme Tezi, Bahar Dönemi, 2003.

KOMPOZİT MALZEMELERDE KALİTE KONTROL: MEKANİK PERFORMANS TESTLERİ

Kenan YILDIRIM¹, Nurecan AYDIN¹, Melek KÖSTEM¹, Şeref GÜÇER².

1 TÜBİTAK- Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı, 16372 BURSA

2 Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 16059
BURSA

Özet

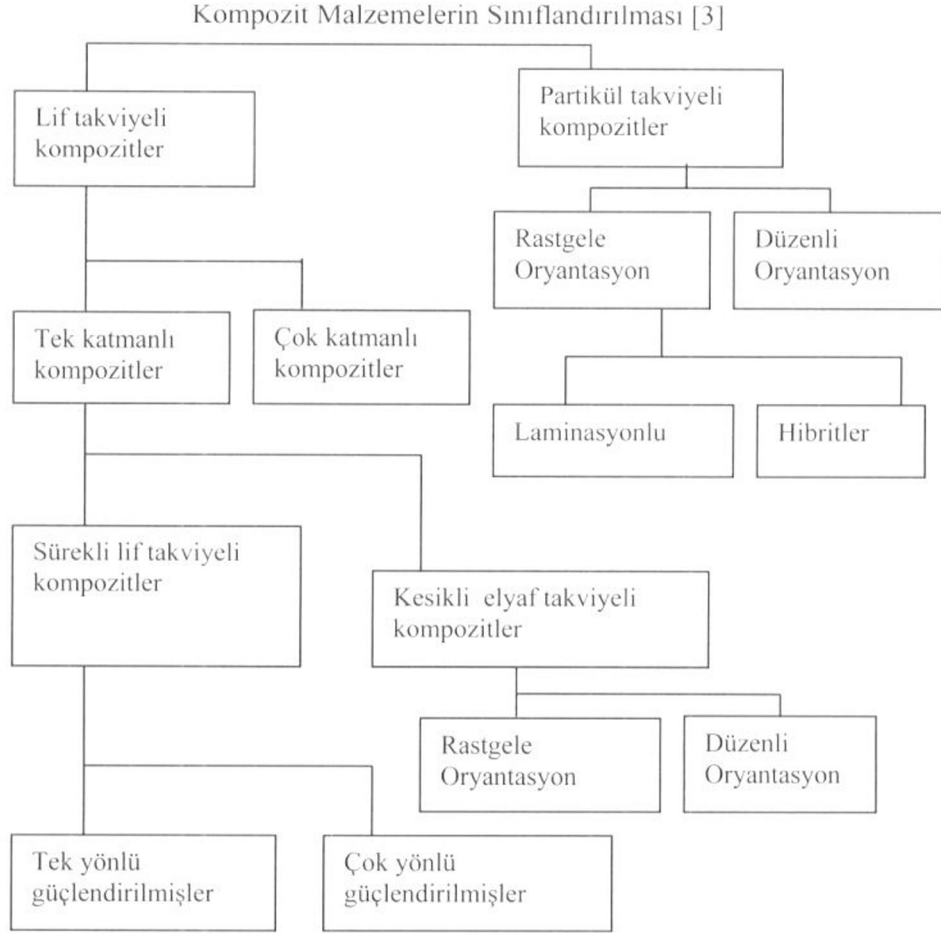
Kalite kavramı hayatımızda önemli bir olgu haline gelmiştir. Bu nedenle de her üründe kalite derecesinin belirlenmesi zorunlu bir hal almıştır. Artık hiçbir tüketici karanlığa taş atmak istememektedir; kullanacağı ürünün ihtiyaçlarını ne derece karşıladığını ürünü alırken bilmek ister. Bu sebeple üretilen ürünlerin fonksiyonel özelliklerinin ölçümü her alanda kullanılan ürünlerde olduğu gibi uzun bir kullanım süresine maruz kalan kompozit malzemelerde zorunlu hale gelmiştir. Ürünün kalite parametrelerinin ölçülmesi işlemi akredite laboratuvar koşullarında standart metotlarla yapılan testler ile mümkündür. Kompozit malzemelere uygulanan testler; malzemelerin kullanım esnasında karşı karşıya kalacağı ortamların laboratuvar koşullarına simüle edilmesiyle oluşturulmuştur. Bu amaçla standart organizasyonları (TSE, ISO, ASTM, vs) pek çok standart metotlar geliştirmişlerdir.

Abstract

Due to that the concept of the quality is state of the art nowadays, determination of the product quality degree is very important for the manufacturer. From now on the customer want to know the product quality when they buy. Because of this, the functionality of the composite materials products, which use a long time, must be tests as all of the products. The quality degree must be measured by the tests, which are made in the accredited laboratory. The test assembles for the composite materials are performed by the simulation of the using condition of the composites. According to this concept, standard organizations (ASTM, ISO, TSE etc.) develop many standards.

1. Giriş

Hiçbir malzemenin tek başına sağlayamayacağı özelliklerin, en az iki farklı malzemenin bir arada kullanılması ile elde edilen yeni malzemeye Kompozit denir. Kompozit malzemelere en iyi örnek insan vücududur. [1]



Şekil 1: Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Askeriye ve Ticari Uçak Sanayi, Roket Sanayi, Otomobil Sanayi, Elektronik Malzemeler, Yapı Sektörü, Ev Döşemeleri, Spor Malzemeleri, Gemi Endüstrisi, Sulama Malzemeleri, Baraj Yapımı ve Uzay Endüstrisi gibi alanlarda büyük miktarlarda kompozit malzeme kullanılır. [1, 2, 4] Bu sektörlerde yoğun olarak kullanılmasının nedenleri; kompozit malzemelerin kopma mukavemetlerinin, çelik veya alüminyuma göre yaklaşık 6 kat daha yüksek, konvansiyonel malzemelere

göre darbe ve yorulma direncinin ve burulma sertliğinin yüksek, ağırlığının ve katılma enerjisinin düşük, ses ve titreşim iletiminin düşük, gereksinimleri karşılama toleranslarının yüksek, ömürlerinin uzun, çevre şartlarına ve korozyona direncinin yüksek, metallere göre kullanım çevrimi (recycling) maliyetinin düşük ve yekpare üretilebilir olmasıdır. [2]

Genel olarak (lamine kompozitler hariç) kompozit malzemeler iki ana komponentten oluşur. Bunlar;

- **Matriks (Matrix):** Kompozit yapının et kısmını oluşturur.
- **Kuvvetlendirme Elemanı (Reinforcement):** Kompozit yapının kemik kısmını oluşturur.

Lamine kompozit malzemeler ise matriksiz malzemelerdir. Lamine kompozitlerde matriks kullanılmaz, bir veya birden fazla farklı özelliklerdeki malzeme katmanı bir araya getirilerek kompozit yapı oluşturulur.

Matriks ve kuvvetlendirme elemanlarına göre bir çok kompozit malzeme çeşidi vardır.

Bunlar;

<u>Kuvvetlendirme Elemanı</u>	-	<u>Matriks</u> [6]
• Metal	-	Metal
• Metal	-	Seramik
• Metal	-	Polimer
• Seramik	-	Polimer
• Seramik	-	Seramik
• Polimer	-	Polimer

Bu çalışma; polimer esaslı matriks malzemelerle yapılan kompozitleri içermekte olup, metal ve seramik matrikslerle yapılan kompozit yapıları içermemektedir. Ancak özellikle rijit kompozit yapıların mühendislik uygulamalarında kompozit malzemelerin bir takım avantajlarından dolayı metalin yerine kullanılma düşüncesi nedeniyle diğer kompozit malzemelere uygulanan performans testleri de benzer şartlar altında yapılmakta olup, polimerik kompozitler için malzemenin polimer olması nedeniyle plastiklere uygulanan ilave testler geliştirilmiştir.

Kompozit malzemeler anisotropik malzemelerdir. Malzemelerin çoğu, özellikle metaller homojen bir moleküler dağılıma sahip olup isotropiktir. Bilindiği gibi anisotropik malzemenin aksine isotropik malzemelerde, mukavemet, katılık, termal ve diğer özellikler malzemenin her yönünde aynıdır. Buna karşın anisotropik malzemelerde bu özellikler malzemenin her bir yönünde farklılık arz eder. Örneğin kontinü filamentin kuvvetlendirme elemanı olarak kullanıldığı kompozit malzemelerde filament yönündeki kompozit malzemenin mukavemeti, filament yönüne 90° lik yöndeki mukavemetinden daha yüksektir.

Kompozit malzemenin mukavemet ve sertliği, matriks ve kuvvetlendirme elemanının bir fonksiyonudur. Tekstil malzemesinin bir arada tutulması matriks malzemesinin görevidir. Matriks malzeme kuvvetlendirme elemanının yüzeyini

çevreleyerek kuvvetlendirme elemanına bağlanır. Kompozit malzemeye uygulanan kuvvet, matriks tarafından, matriks ile kuvvetlendirme elemanı arasında kurulan bağ üzerinden kuvvetlendirme elemanına aktarılır.

2. Kompozit Malzemelerin Performans Parametreleri

Kompozit malzemelerden beklenen performans ölçütlerinin geniş bir yelpazede seyretmesi ve sürekli olarak artması bu amaca yönelik kalite kontrol amaçlı testlerin çeşitlenmesine sebep olmaktadır. Bu test işlemleri ile üretilen malzemelerin istenen özelliklere sahip olup olmadığının laboratuvar koşullarında test edilmesini gerektirir. Aksi takdirde kullanım aşamasında ortaya çıkan sorunların giderilmesi maddi zararın yanında zaman israfına da neden olmaktadır. Kompozit malzemelerden beklenen performans özellikleri diğer mühendislik malzemelerinden beklenen performans özellikleri aynı olması nedeniyle benzer test yöntemlerinin kullanılacağı aşikardır.

Kompozit malzemelere uygulanan testler; malzemenin kullanım esnasında karşı karşıya kalacağı ortamların laboratuvar koşullarına simule edilmesiyle oluşturulmuştur. Bu amaçla standart organizasyonları (ISO ASTM, TSE vs) pek çok standart metotlar geliştirmişlerdir. Bu metotlar doğrultusunda kompozit test işlemleri uygulanmalı ve oluşturulacak şartname dâhilinde bu değerlere anlamlar yüklenmeli ve istenen performans kriterlerini sağlayıp sağlamadığı belirlenmelidir. Aksi takdirde söz konusu malzemeler müşteri şikayeti olarak firmaya geri dönecektir.

3. Kompozit Malzemelere Uygulanan Testler

Polimerik kompozit malzemelere uygulanan testler, söz konusu malzemenin matriksinin polimer esaslı olması ve kullanım yerinin de mühendislik alanı olması ve belirli fiziksel özellikler sergilemesinin istenmesi nedenlerinden dolayı;

1. performans özellikleri,
 - a. a. ortam şartlarında,
 - b. b. sıcaklık altında,
2. fiziksel özellikleri,
3. çevre şartlarına dayanım,
4. yanma özellikleri,
5. elektrik özelliklerini,

belirleyecek şekilde olmalıdır. Bu özelliklerin laboratuvar koşullarında belirlenmesine yönelik ulusal (TSE) ve uluslararası (ISO, ASTM) birçok standart test metotları mevcut olup, bu çalışmada özellikle mühendislik uygulamalarında önem arz eden performans özelliklerinin tespitine yönelik testler üzerinde durulacaktır.

3.1. Kompozit Malzemelere Uygulanan Performans Testleri

3.1.1. Test Numunesi Hazırlama Ve Kondisyonlama

Performans testlerinde kullanılacak tüm numunelerin standart bir geometride ve boyutlarda olması zorunludur. Bu zorunluluk nedeniyle numune hazırlama önem arz etmektedir. Özellikle rijit kompozit malzemelerinden numune hazırlama işlemi, makasla kesilme zorluğundan ötürü farklılık arz etmektedir. Bu işlem iki farklı şekilde yapılabilir. Bunlar;

- üretilen malzemeyi temsil edecek şekilde aynı malzemeden test numunesi geometri ve boyutlarında parçaları pres veya enjeksiyon yöntemiyle üretmek,
- üretilmiş malzemeden hızar veya torna cihazlarıyla istenilen geometri ve boyutlarında numune kesmek.

Firma içi testler hariç her zaman malzemeyi temsil edecek test örneği üretmek mümkün olmadığından genel uygulama üretilmiş bir malzemeden numune kesme şeklindedir. Toplam kütleden test numunesi kesilmesi sırasında dikkat edilmesi gereken nokta kesimin çok iyi yapılması, kenarlarda çatlak oluşumuna müsaade edilmemesidir. Bunun için yük devirli hızarlarda yavaş kesim işlemi uygulanmalıdır.

Polimerik malzemeler sıcaklıktan ve hava şartlarından (özellikle nem) fazla etkilenen malzemeler olması nedeniyle test işleminin standart atmosferde yapılması gerekir. Aksi taktirde laboratuvarlar arası test sonuçlarında aynı metodu uygulamalarına rağmen farklılıklar olabilir. Standart ortam şartları az çok farklılık arz etse de genel uygulama 23 °C ve %50 nem olan ortamlardır.

TS 1398-4 ISO/FDIS 527-4

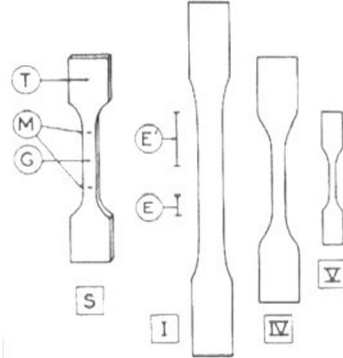
ISO 527-4:1997

Plastikler-Çekme Özelliklerinin Tayini-Bölüm 4: İzotropik ve Ortotropik Elyaf Takviyeli Plastik Kompozitler İçin Deney Şartları

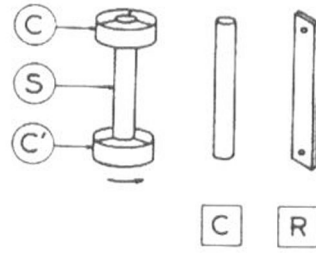
TS 1398-5 ISO/FDIS 527-5

ISO 527-5

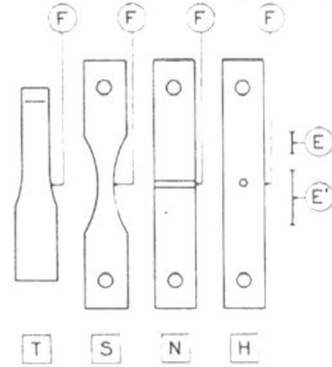
Plastikler-Çekme Özelliklerinin Tayini-Bölüm 5: Tek Yönlü Elyaf Takviyeli Plastik Kompozitler İçin Deney Şartları



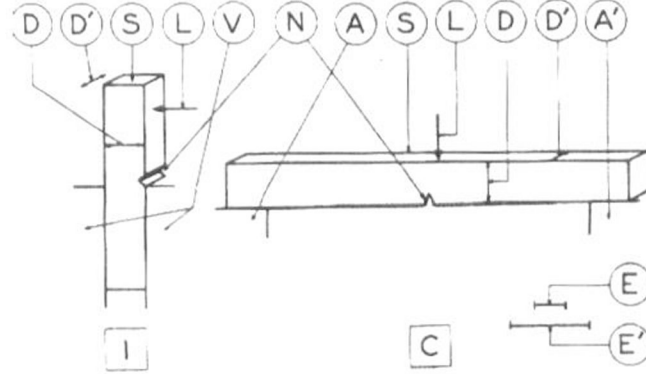
Şekil 2: Çekme testi için numune geometrisi, S: kaşık kesimli test örneği I: tip 1, IV: tip 4, V: tip 5 [5]



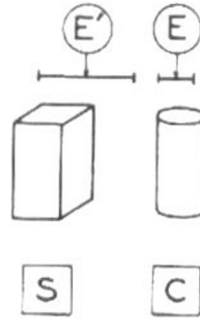
Şekil 3: Burulma testi için numune geometrileri, C: Silindirik, R: düzlemsel [5]



Şekil 4: Dinamik yorulma test numune geometrileri, T: Yarım kaşık geometrili, S: Girintili geometri, N: Kertikli, H: delikli [5]



Şekil 5: İzod ve Charpy test numune geometrileri, I İzod test numunesi, C:charpy test numunesi, L:yük, [5]



Şekil 6: Basma test işlemi için numune geometrileri S:Kare numune, C:silindirik numune [5]

3.1.2. Mekanik Testler

3.1.2.1. Çekme Dayanımı: Bu test ile kompozit malzemenin kopma mukavemeti, kopma modülü, kopma uzaması ve poisson oranı tespit edilir. Test işlemi statik kuvvet uygulayan mukavemet test cihazlarında ASTM, ISO standartlarına göre yapılabilir. Test işleminin esası, belirli form ve boyutta kesilen numune (Şekil 6.1) test cihazı çeneleri arasına yerleştirilir. Cihazın üst çenesinin yukarı yönde hareket etmesiyle malzemeye çekme kuvveti uygulanır. Belirli bir yükleme sonrasında numune kopar. Kopma anındaki değerler alınarak istenen veriler elde edilir. Numunenin koptuğu andaki yük o numune için kopma mukavemeti, bu mukavemet değerinin bulunan uzamaya oranı ise modülüdür. Cihazın yükleme kapasitesi, mukavemetli kompozit yapıların testlerinin de yapılmasına elverişli olması bakımından yüksek olmalıdır.

TS EN ISO 527-4
ISO 527-4:1997

Plâstikler – Çekme Özelliklerinin Tayini – Bölüm 4: İzotropik ve Ortotropik Elyaf Takviyeli Kompozitler

TS EN ISO 527-5

ISO 527-5:1997

Plastikler – Çekme Özelliklerinin Tayini – Bölüm 5: Tek Yönlü Elyaf Takviyeli Plastik Kompozitler İçin Deney Şartları

TS EN 13495

Isı yalıtım malzemeleri – Binalarda kullanılan – Harici olarak kullanılan kompozit ısı yalıtım sistemleri (ETICS) – Yüzeye dik doğrultuda kopma direncinin köpük blok deneyi ile tayini

ISO/TTA 2:1997

Tensile tests for discontinuously reinforced metal matrix composites at ambient temperatures

TS EN 658-1 30.12.2004

İleri teknoloji seramikleri – Seramik kompozitler – Oda sıcaklığında mekanik özellikler – Bölüm 1: Çekme mukavemeti tayini

TS EN 1007-5 27.12.2005

İleri teknoloji seramikleri – Seramik kompozitler – Takviye maddeleri ile ilgili deney yöntemleri – Bölüm 5: Çok filamanlı bir elyaf kordondaki filamanların ortam sıcaklığında çekme dayanımı ve kopma uzaması dağılımının tayini

TS EN 13495 14.04.2004

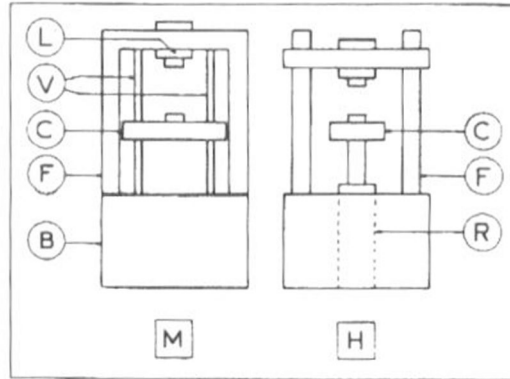
Isı yalıtım malzemeleri – Binalarda kullanılan - Harici olarak kullanılan kompozit ısı yalıtım sistemleri (ETICS) – Yüzeye dik doğrultuda kopma direncinin köpük blok deneyi ile tayini

ISO 15733:2001

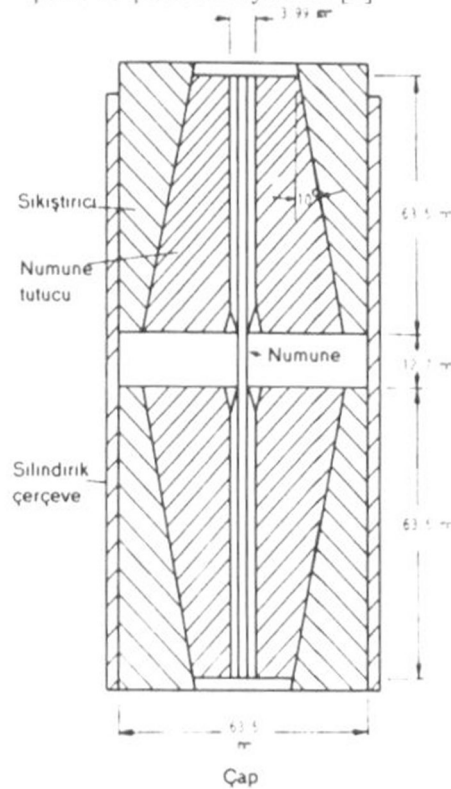
Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for tensile stress-strain behaviour of continuous, fibre- reinforced composites at room temperature

TS EN 1007-4 27.12.2005

İleri teknoloji seramikleri – Seramik kompozitler – Takviye maddeleri ile ilgili deney yöntemleri – Bölüm 4: Ortam sıcaklığında filâmanların çekme özelliklerinin tayini



Şekil 7: Çekme Dayanımı [5]



Şekil 8: Basma Dayanımı [3]

3.1.2.2. Basma Dayanımı: Malzemenin sıkışma özelliğinin tespiti için uygulanır. Özellikle ince levha yapılarında uygulanması, malzemenin buklelenmesi nedeniyle zordur. Bu zorluklar nedeniyle özel şartların oluşması ve bu etkenlerin test sonucunu etkilemesi nedeniyle DIN, ASTM, ISO standartlarınca özellikli test

metotları geliştirilmiştir. Şekil 8 da görüleceği gibi tutucu çeneler arasına sıkıştırılan numuneye, kopma mukavemeti testinin aksine çekme yerine basma yükü uygulanır. Numunenin koptuğu noktadaki değerler alınarak gerekli veriler elde edilir. Numunenin koptuğu andaki yük değeri o numune için sıkışma mukavemeti, bu mukavemet değerinin ölçülen kısalma miktarına oranı da sıkışma modülüdür. Test işlemi kopma mukavemeti testi gibi olup, tek farkı çekme yerine basma kuvvetinin uygulanmasıdır. Birçok sıkıştırma testi metot ve cihazları mevcuttur.

TS EN 12291 13.10.2005

İleri teknoloji seramikleri – Seramik kompozitler – Atmosfer basıncındaki havada, yüksek sıcaklıkta mekanik özellikler – Basma özelliklerinin tayini

TS EN 658-2 05.04.2005

İleri teknoloji seramikleri – Seramik kompozitler – Oda sıcaklığında mekanik özellikler – Bölüm 2: basma özelliklerinin tayini

TS EN ISO 14126 21.03.2000

ISO 14126:1999

Elyaf Takviyeli Plastik Kompozitler – Düzlem Yönündeki Sıkışma Özelliklerinin Tayini Direktif : 89/686/EEC

ISO 20504:2006

Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for compressive behaviour of continuous fibre-reinforced composites at room temperature

D7137/D7137M-05

Standard Test Method for Compressive Residual Strength Properties of Damaged Polymer Matrix Composite Plates

3.1.2.3. Eğilebilirlik(Flexural): Bu test işlemi, kompozit malzemenin eğilmeye karşı mukavemet, uzama ve eğme modülünün tespiti amacıyla uygulanır. Bu test işlemi DIN, ASTM, ISO standartlarındaki test metotlarına göre yapılabilir. Aşağıdaki şekilde 7’de eğme mukavemeti test düzeneği verilmiştir. Kullanılan numune dikdörtgen prizması formundadır. Bu test metodu, 3 noktalı ve 4 noktalı olmak üzere iki farklı yöntemle göre yapılabilir. Test işleminin esası, iki noktası sabitlenmiş bir malzemeye yukarıdan kuvvet uygulayarak eğmeye çalışmaktır. Şekil 9. Numunenin koptuğu andaki basınç numune için eğilme mukavemetidir, bu değer bulunan uzama değerine oranı da eğilme modülüdür.

TS EN ISO 14125 16.04.1999

ISO 14125:1998

Plastik kompozitler – elyaf takviyeli – eğilme özelliklerinin tayini

TS EN 658-3 05.04.2005

İleri teknoloji seramikleri – Seramik kompozitler – Oda sıcaklığında mekanik özellikler – Bölüm 3: Eğilme mukavemetinin tayini

TS EN 12789 12.04.2005

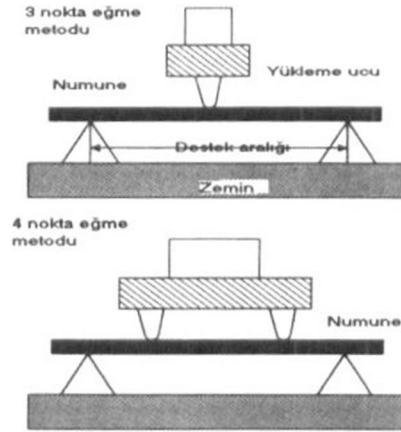
İleri teknoloji seramikleri – Seramik kompozitler – Yüksek sıcaklıkta atmosfer basıncında mekanik özellikler – Eğilme mukavemetinin tayini

TS EN 12788 09.03.2006

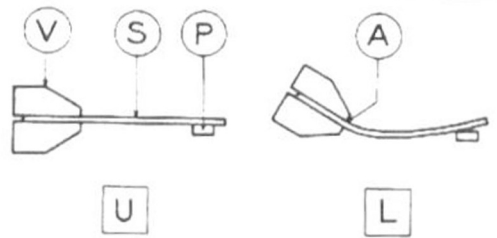
İleri Teknoloji Seramikleri – Seramik Kompozitler – Yüksek Sıcaklık ve İnert Atmosferde Mekanik Özellikler – Eğilme Mukavemetinin Tayini

TS EN ISO 14125/AC 25.04.2006

Elyaf Takviyeli Plastik Kompozitler – Bükülme Özelliklerinin Tayini



Şekil 9: 3 ve 4 noktada eğilme test düzeneği [5]



Şekil 10: Cantilever eğilme test düzeneği, U: Yüklenmemiş, L: Yüklenmiş, P: sabit destek, V: mengene [5]

3.1.2.4. Kayma Dayanımı: Kompozit malzemelerin kayma mukavemetinin ve kayma modülünün tespiti için uygulanır. Çok çeşitli kayma testleri geliştirilmiştir. Bunlardan en çok kullanılanlar; 45^0 lik açı altına makaslama testi ve 10^0 off-axis testidir. Bu test işlemi, kuvvetlendirme elemanın eksenine belirli açılarda kuvvet uygulanması ve kuvvet etkisiyle yapıda kaymalar oluşturulması yöntemiyle yapılır. Örneğin 45^0 makaslama yönteminde, kuvvet kompozit yapıya kuvvetlendirme elemanı ile 45^0 lik açı yapacak şekilde uygulanır. Kaymanın meydana geldiği kuvvet o numune için kayma mukavemeti olur iken, bu değerin uzamaya oranı kayma modülünü verir. Bu test işlemi yine statik yüklemeli mukavemet cihazlarında yapılır. Uygulanan kuvvet çekme kuvvetidir. Numune belirli ölçülerde dikdörtgen şeklinde kesilir.

TS EN ISO 14129

ISO 14129:1997

Plastik kompozitler – elyaf takviyeli – düzlem içi kayma gerilmesi/kayma gerilmesi cevabı tayini – düzlem içi kayma modülü ve kayma mukavemeti dahil $\pm 45^0$ 'lik gerilme deneyi metodu

TS EN ISO 14130

ISO 14130:1997

Plastik kompozitler – elyaf takviyeli – katmanlar arası kayma mukavemeti – kısa giriş metodu

TS EN ISO 15310 16.02.2006

ISO 15310:1999

Elyaf Takviyeli Plastik Kompozitler – Plaka Büküm Metodu ile Düzlem İçi Kayma Modülü Tayini

ISO 20505:2005

Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Determination of the interlaminar shear strength of continuous-fibre-reinforced composites at ambient temperature by the compression of double-notched test pieces and by the losipescu test

TS EN 658-4 05.04.2005

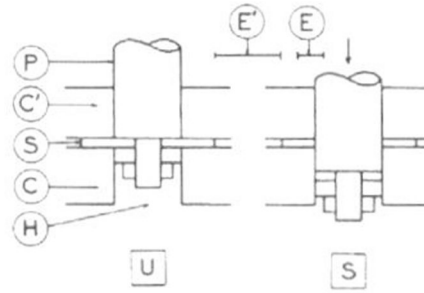
İleri teknoloji seramikleri – Seramik kompozitler – Oda sıcaklığında mekanik özellikler – Bölüm 4: Çentikli deney numunelerinde basınç altında tabakalar arası kayma mukavemetinin tayini

TS EN 658-5 05.04.2005

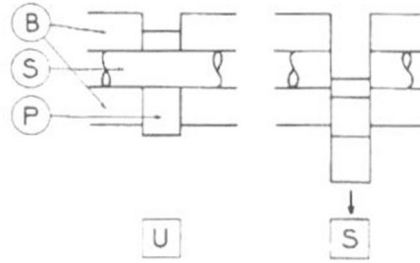
İleri teknoloji seramikleri – Seramik kompozitler – Oda sıcaklığında mekanik özellikler – Bölüm 5: Kısa açıklıklı üç noktadan eğilme deneyi ile tabakalar arası kayma mukavemetinin tayini

D5379/D5379M-98

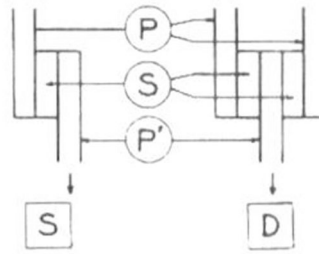
Standard Test Method for Shear Properties of composite Materials by the V – Notched Beam Method



Şekil 11: Zımba metoduyla kayma test işlemi U: Yüklenmemiş, S: test sonrası, P: silindirik zımba, S: numune [5]



Şekil 12: Çift kayma test işlemi U: Yüklenmemiş, S: test sonrası, B:tutucu blok, S:numune, P: kayma plakası [5]



Şekil 13: Tabaka kayma test işlemi U: Yüklenmemiş, S: test sonrası, B:tutucu blok, S:tek tabaka metodu, D:çift tabaka metodu, P: sabit plaka, S: Numune, P':hareketli plaka [5]

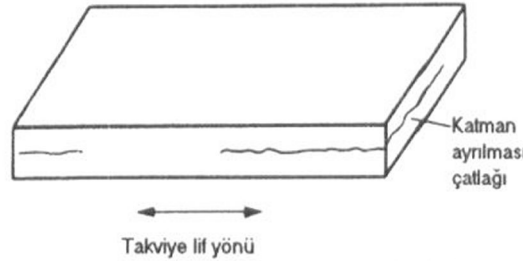
3.1.2.5. Burulma: Üniform kesme deformasyonunu içeren burulma, numuneye tork formunda kuvvet uygulanması ile yapılır. Burulma testi ile G kesme modülü

hesaplanabilir. Hesaplama numunenin uygulanan moment kuvveti sonucu açısal değişiminden faydalanılarak bulunur. Kullanılan veriler; uygulanan moment, deformasyon miktarı ve numune ebatları. Silindirik numune uygun olsa da kompozit malzemelerin genelde levha halinde olması nedeniyle dikdörtgen şeklinde de olabilir. Test, bir ucu sabit tutulan numunenin diğer ucunun burulması şeklinde yapılır. Numunede deformasyon oluşturan en büyük kuvvet bulunarak kesme gerilmesi hesaplanır.

ISO 20506:2005

Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Determination of the in-plane shear strength of continuous-fibre-reinforced composites at ambient temperature by the Iosipescu test

3.1.2.5. Ayrılma: Kompozit yapıyı oluşturan katmanların ayrılma direncinin tespiti için uygulanır. Test işlemi 3 noktalı eğme test cihazlarında istenilen herhangi bir test standardına göre yapılır. Katmanların ayrılmaya başladığı andaki yük o numune için ayrılma mukavemeti olur iken, bu değer uzamaya oranı ayrılma modülünü verir. Şekil 14 de ayırma işleminden sonra numunede oluşan hasar görülmektedir.



Şekil 14: Ayrılma testi sonrası numune görüntüsü [8]

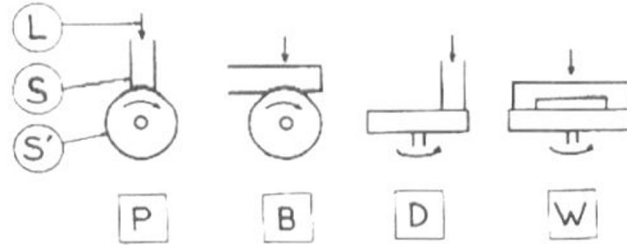
3.1.2.6. Yıpranma: Yıpranma, bir biri üzerinden kayan parçaların temas yüzeylerinde aşamalı olarak oluşan hasarın belirtilmesinde kullanılan bir kelimedir. Kayan yüzeyler arasındaki yıpranmaya etki eden iki ana faktör vardır. Bunlardan biri kayma hızı, diğeri ise iki yüzeyin bir birine baskı basıncıdır. Plastik malzemeler ısı karşısında davranış değişikliği sergilediğinden yüksek hız istenmeyen bir durumdur, aksi takdirde yüksek hızdan sürtünme sonucu oluşan ısı enerjisi sıcaklığı yükseltebilir. Yıpranma testi, birçok farklı özelliklere sahip cihazlarla yapılabilir.

ISO 20808:2004

Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Determination of friction and wear characteristics of monolithic ceramics by ball-on-disc method

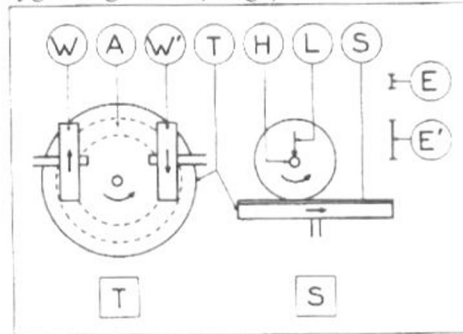
ISO 13427:1998

Geotextiles and geotextile-related products – Abrasion damage simulation (sliding block test)



Şekil 15: Yıpran test işlemi ve numune geometrileri, P: pin-silindir, B: bar-silindir, D: pin-disk, W: L: yük, S: numune, S' temas yüzeyi [5]

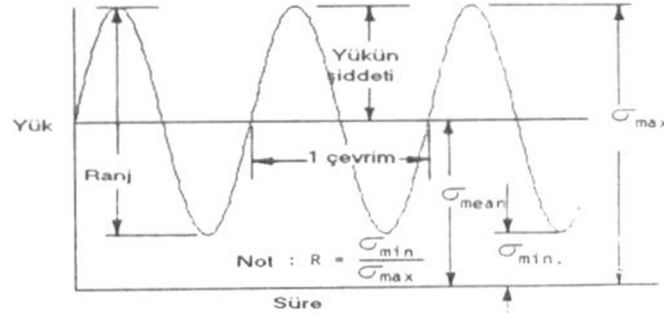
3.1.2.8. Aşınma: Bazı durumlarda yüzeyler arasında oluşan aşırı yıpranma aşınma olarak kabul edilse de, aşınma kuvvetli aşındırıcıların yüzeyden hızla uzaklaştırdıkları miktarla karakterize edilir. Birçok farklı aşınma testi olmasının yanında polimerik malzemelerin aşınma davranışının belirlenmesinde en çok kullanılan metot taber aşınma testi olarak bilinmektedir. Bu test işlemi, döner bir platforma üzerine monte edilen numune üzerinde aşındırıcı tekerleklerin dönmesiyle yapılır ki tekerlekler numune üzerine belirli basınçla basmaktadır. Bu test işleminde platformun ve buna bağlı olarak da tekerleklerin hızı sabit, tekerleklerin numuneye uyguladığı basınç değişebilir haldedir.



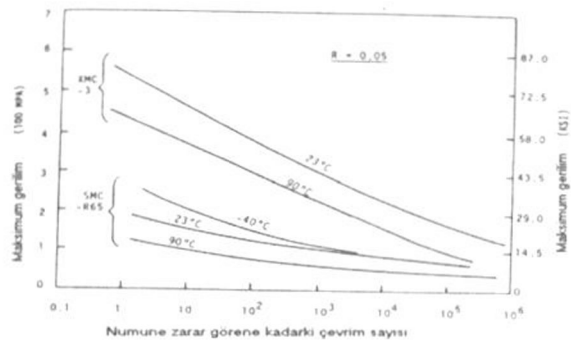
Şekil 16: Aşınma Dayanımı [5]

3.1.2.9. Yorulma: Yorulma testi, malzemenin değişken yük altındaki davranışlarının tespitinde uygulanır. Bilindiği gibi değişken yük altındaki malzeme mukavemeti zamanla azalır. Malzemenin yorulma özelliği S-N eğrisi ile ifade edilir. Burada S, maximum gerilim veya gerilim ranjını, N ise malzemenin kırılmasına kadar olan değişken yükleme çevrimin simgeleri. Yorulma testi dinamik mukavemet test cihazlarında yapılabilir. Şekil 17 de yorulma tesit için örnek yükleme diyagramı, şekil 18 de ise çekme-çekme yüklemesinin S-N diyagramı

görülmektedir. Yorulma testleri çok çeşitlidir: çekme-çekme testi, eğme yorulması testi, ayırma yorulması testi, tork yorulma testi, çekme-sıkıştırma testi.



Şekil 17. Yorulma testindeki kuvvet-zaman diyagramı [8]

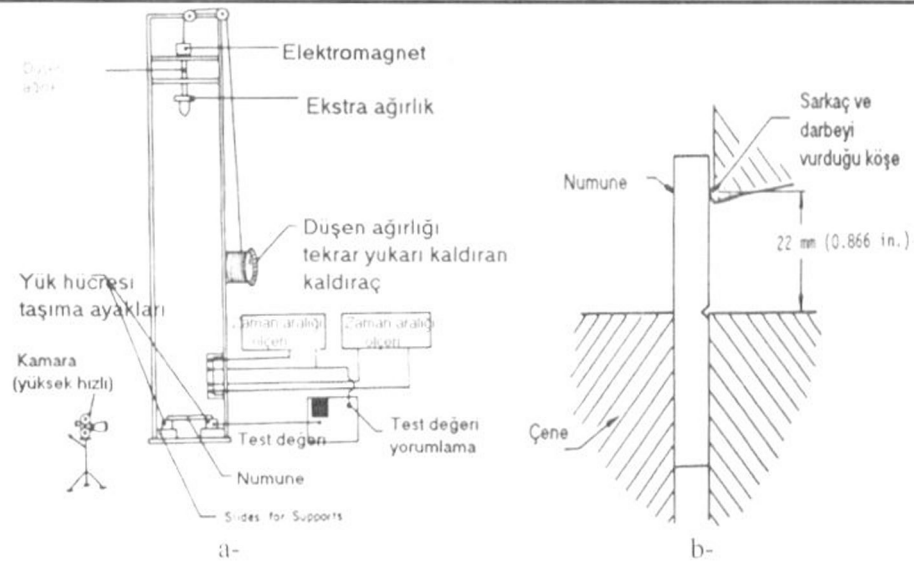


Şekil 18. Çekme - çekme yorulma testi için S-N diyagramı [8]

3.1.2.10. Darbe: Bu test ile malzemenin enerji absorblama özelliği tespit edilir. Malzemeye ani yükleme yapılır ve bu yükleme altındaki davranışı incelenir. Malzemenin darbelere karşı direnci önemli bir ayırt edici özelliktir. Günlük hayatta darbe mukavemeti, malzeme üstüne eldeki bir aletin düşmesinden yüksek hızda çarpışmaya kadar ki geniş bir kavramı içine alır. Lif takviyeli kompozit malzemelere yönelik olarak çok çeşitli test metotları geliştirilmiştir. İki temel yöntemle göre yapılır. Bunlar; Ağırlık düşürme yöntemi ve pendulum (düşen sarkaç) yöntemidir. Pendulum yöntemi ise kertikli ve kertsiz olarak yapılabilir.

TS EN 13497 27.09.2005

Isıl yalıtım ürünleri – Yapılarda kullanılan – Harici kompozit ısı yalıtım sistemlerinin darbe mukavemeti tayini (EN 13497: 2002)



Şekil 19. Darbe testi için test düzenekleri; a-ağırlık düşürme metodu, b-sarkaç metodu [8]

3.1.2.11. Sönümleme: Bu test işlemi ile malzemenin mekaniksel etkileşimden ortaya çıkan titreşimi sönümleme özelliği tespit edilir. Her bir malzemenin damping değeri ölçümü, onun damping katsayısıdır. Büyük damping faktörüne sahip malzemeler, yüksek sönümleme kabiliyetine sahiptir. [7]

3.1.2.12. Termal Genişleme Katsayısı Tespiti: Bu işlem ile birim sıcaklık artışı altındaki malzemenin birim uzunluğundaki değişim tespit edilir.

TS 8780 19.02.1991

Plastikler – Gözenekli, Sert Plastikler – Çevre Sıcaklığının Altındaki Sıcaklıklarda Lineer Termal Genleşme Katsayısının Tayini

4. Sonuç:

Laboratuvarımızda değinilen testlerin yapımına başlanmış olup, kompozit malzemelere yönelik AR-GE faaliyetlerinde ihtiyaç duyulan testlerin uygulanması konusunda, sanayii kuruluşlarının talepleri doğrultusunda hizmet vermeyi beklemektedir.

5. Kaynaklar

- 1- Sabit Adanur, "Wellington Sears Handbook of Industrial Textiles", Technomic Publishing, USA, 1995.
- 2- "Technical Textiles", January/february, 2000.
- 3- Bhagwan D.Agarwal, "Analysis and Performances of Fiber Composites", Kampur India, 1979.
- 4- "Advance in Textile Technology", February,2001.
- 5- Jean-Michael Charrier, "Polymeric Materials and Processing",Hanser Publisher, 1991.
- 6- John W.Weeton, Dean M. Petters, K:L.Thomas, "Engineer's Guide to Composite Materials", USA,1987.
- 7- P.K.Mallick, "Fiber Reinforced Composites . Materials, Manufacturing and Design", Marcel Dekker,INC., 1993.